

SÉRIE A, N° 627.

N° D'ORDRE :
1363.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M^{lle} Germaine FREYLLON.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE COMPOSÉS A CHAÎNE RAMIFIÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 février 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. G. LIPPMANN, *Président.*

HALLER, *Examineurs.*
BLAISE, *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

IE A, N° 627.

D'ORDRE :
1363.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

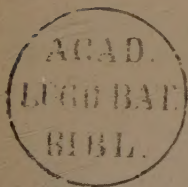
M^{lle} Germaine FREYLON.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE COMPOSÉS A CHAÎNE RAMIFIÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 février 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. G. LIPPMANN, *Président.*
HALLER, } *Examineurs.*
BLAISE, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
Professeurs.....	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSEY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	N.....	Physique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
Professeurs adjoints...	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A LA MÉMOIRE DE MON REGRETTÉ MAITRE

L. BOUVEAULT.

Souvenir reconnaissant.

A MON PÈRE.

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE

DE

COMPOSÉS A CHAÎNE RAMIFIÉE.

INTRODUCTION.

Il est connu depuis longtemps que les nombreuses substitutions de radicaux alcooliques dans une molécule grasse ou aromatique sont susceptibles de modifier ou même d'annihiler les propriétés générales d'une fonction déterminée de cette molécule.

M. Kehrmann ⁽¹⁾ fut le premier qui signala une anomalie de ce genre, en montrant que les quinones très substituées ne réagissent ni avec le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique, ni avec la phénylhydrazine.

Quelques années après seulement, M. Victor Meyer ⁽²⁾

(¹) KEHRMANN, *D. ch. Ges.*, t. XXI, 1888, p. 3315.

(²) VICTOR MEYER, *D. ch. Ges.*, t. XXVII, p. 510, et *Bull. Soc. chim.*, t. XII, 1894, p. 598. — Dans un article tout récent, M. Kehrmann (*D. ch. Ges.*, t. XLI, 1908, p. 4357) réclame à M. Victor Meyer la priorité sur les *Sterische Hinderung*.

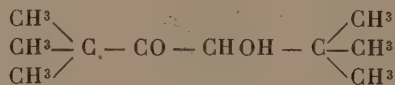
fit remarquer que l'éthérification par l'alcool absolu et l'acide chlorhydrique sec des acides benzoïques trisubstitués en position 1.3.5 était sinon presque nulle, tout au moins très incomplète, alors que dans les mêmes conditions les autres acides benzoïques substitués fournissent leurs éthers en quantité sensiblement théorique.

Depuis la constatation de l'influence du nombre des substitutions sur les réactions les plus classiques et les plus générales en Chimie organique, un certain nombre d'expérimentateurs ont trouvé de semblables exceptions.

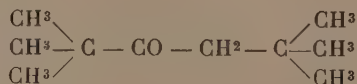
MM. Pétrengo et Kritschenko⁽¹⁾ ont signalé, par exemple, que les éthers monométhyl, monoéthyl, diméthyl, diéthylacétone dicarboniques réagissent facilement sur le pentachlorure de phosphore, tandis que les éthers plus substitués de ce même acide ne réagissent pas. Ils ont conclu de ce fait que, non seulement le nombre des substitutions, mais encore la grandeur des radicaux substitués, influent pour entraver la réaction.

Peu de temps après, MM. Bouveault et Locquin⁽²⁾ ont rassemblé quelques exceptions du même genre, à propos des dérivés de l'acide triméthylacétique.

Ces auteurs ont montré que la *pivaloïne*



et l'*homopivalone*

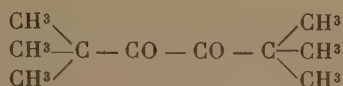


ne se combinent ni à l'hydroxylamine, ni à la semicarba-

⁽¹⁾ PÉTRENGO et KRITSCHENKO, *J. Soc. phys. chim. russe*, t. XXVII, p. 327; *Bull. Soc. chim.*, t. XVI, 1896, p. 356.

⁽²⁾ BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXV, 1906, p. 629.

zide : réactifs communs des acétones. Quant au *dipivaloyle*



il donne seulement une monoxime, tandis que ses homologues à chaîne moins ramifiée fournissent aisément des dioximes.

Des faits analogues ont été récemment trouvés par MM. Haller et Bauer.

Ces auteurs signalent :

1° que l'*hexaméthylacétone* ⁽¹⁾ et en général toutes les cétones hexaalcoylées ne réagissent pas avec l'hydroxylamine;

2° que le monométhylcamphre ⁽²⁾ réagit avec la semicarbazide et l'hydroxylamine, tandis que le *diméthylcamphre* ne réagit plus et ne donne par suite ni oxime ni semicarbazone.

Les exceptions de ce genre sont évidemment nombreuses, et nous pouvons admettre que la résistance d'une molécule à la réaction tient tantôt au degré de substitution, tantôt à la complication moléculaire du radical substitué.

A notre connaissance, aucune étude d'ensemble n'a été entreprise pour voir quelle modification pouvait apporter dans les fonctions d'une molécule l'introduction de radicaux substitués.

Dans ce but et pour étudier les propriétés ou les variations de propriétés des composés à chaîne complexe, mon regretté maître M. L. Bouveault, professeur adjoint

⁽¹⁾ HALLER et BAUER, *Bull. Soc. chim.*, 1909, communication du 23 juillet.

⁽²⁾ HALLER et BAUER, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1909, p. 1643.

à la Sorbonne, m'a chargée de préparer un certain nombre de dérivés aliphatiques à molécule très ramifiée.

C'est sous sa haute direction, grâce à ses conseils et à sa constante bienveillance, que j'ai pu mener à bonne fin la tâche que j'avais entreprise.

Celle-ci était à peine terminée, que la mort est venue brusquement frapper mon excellent maître dont le souvenir restera toujours vivant à l'esprit de tous ses élèves, qui ont pu, mieux que personne, apprécier les trésors de bonté que cachait cette âme de savant.

En dédiant ce travail à sa mémoire, je ne fais que lui témoigner bien faiblement toute ma gratitude et toute ma reconnaissance.

Qu'il me soit également permis d'adresser tous mes remerciements à M. le professeur Haller, membre de l'Institut, qui a bien voulu me recevoir dans son laboratoire et m'a toujours entourée de toute sa bienveillance.

Enfin, je remercie M. René Locquin, Docteur ès Sciences, ancien préparateur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Paris, et M. Levallois, préparateur particulier de M. Bouveault, de l'aide si bienveillante qu'ils m'ont toujours prêtée.

Le travail que nous avons entrepris ne devant porter que sur des corps appartenant à la série grasse, nous nous sommes adressée, pour nous procurer les composés très ramifiés nécessaires à notre étude, aux trois grandes sources de matières premières en Chimie organique : l'éther *acétylacétique*, l'éther *cyanacétique* et l'éther *malonique*.

Nous exposerons dans chacune des trois parties de ce Mémoire les résultats que nous ont fournis les dérivés de substitution obtenus en partant successivement de ces trois produits fondamentaux.

PREMIÈRE PARTIE.

ESSAIS DE PRÉPARATION DU DIISOBUTYLACÉTYLACÉTATE
D'ÉTHYLE.

CHAPITRE I.

AU MOYEN DU DÉRIVÉ SODÉ DE L'ISOBUTYLACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE
ET DES ÉTHERS HALOGÉNÉS.

Disposant de bromure d'isobutyle en assez grande quantité, nous l'avons condensé suivant la méthode ordinaire⁽¹⁾ avec l'éther acétylacétique sodé, et nous avons ainsi obtenu l'isobutylacétylacétate d'éthyle, qui distille sans décomposition de 99° à 100° sous 10^{mm}, et qui nous a servi de matière première pour les essais suivants, effectués en vue de préparer l' α -diisobutylacétylacétate d'éthyle.

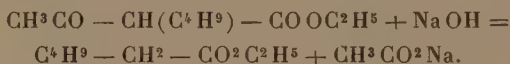
A. ACTION DU BROMURE D'ISOBUTYLE SUR L'ISOBUTYL-
ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE :

1° *En présence d'alcool et de sodium.* — La première idée qui nous vint à l'esprit pour réaliser l'obtention du diisobutylacétylacétate d'éthyle fut d'essayer de faire réagir de nouveau le bromure d'isobutyle sur l'isobutylacétylacétate d'éthyle sodé, préparé en traitant l'éther par une solution alcoolique d'éthylate de sodium. Dans

⁽¹⁾ Pour les précautions à prendre et l'indication des rendements, voir R. LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 758.

ce but, nous avons chauffé à l'autoclave, à la température de l'eau salée bouillante, le mélange d'isobutylacétylacétate, d'éthylate de sodium, d'alcool et de bromure d'isobutyle. Après 5 ou 6 heures de chauffage, l'alcool fut distillé au bain de chlorure de calcium et l'éther précipité par l'eau. La solution étherée extraite à l'oxyde d'éthyle, lavée au carbonate de potasse, puis à l'eau, fut, après évaporation de l'oxyde d'éthyle, distillée dans le vide, et le produit passa de 65° à 70° sous 18^{mm}.

Ce point d'ébullition est bien inférieur à celui de l'éther β -cétonique employé, et correspond à celui de l'éther isobutylacétique (160°-162°, pression ordinaire) dont la formation s'explique par l'action de l'éthylate de sodium sur l'isobutylacétylacétate qui a été scindé suivant l'équation bien connue :



Devant cet insuccès, nous avons essayé d'opérer en l'absence d'éthylate de sodium et d'avoir recours à la formation du dérivé sodé au moyen de l'amidure de sodium.

2° *En présence de l'amidure de sodium.* — Après avoir mis ce réactif, finement pulvérisé, en suspension dans l'oxyde d'éthyle anhydre, nous avons fait tomber peu à peu dans la masse l'isobutylacétylacétate d'éthyle.

Le dérivé sodé semble se faire normalement, car il y a dégagement régulier d'ammoniac en même temps que formation d'un produit pâteux dans le ballon où a lieu la réaction. Mais, lorsqu'on traite cette bouillie par le bromure d'isobutyle, celui-ci ne réagit pas et, finalement, après décomposition par l'eau, on retrouve intégralement l'éther β -cétonique inaltéré.

Étant donnés ces résultats négatifs, il était intéressant de savoir si ces insuccès tenaient à une incomplète formation du dérivé sodé ou à la mauvaise action du bromure,

alcoolique employé. Aussi, dans nos essais postérieurs, avons-nous remplacé le bromure d'isobutyle, d'abord par le sulfate, puis par l'*iodure de méthyle*.

B. ACTION DU SULFATE DE MÉTHYLE SUR L'ISOBUTYLACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE EN PRÉSENCE D'AMIDURE DE SODIUM.

31^g ($\frac{1}{6}$ de mol.) d'isobutylacétylacétate d'éthyle, dilués dans 120^g de benzine sèche, sont traités par 6^g,5 d'amidure de sodium. L'ammoniac se dégage vivement, et, quand le dégagement a cessé, on ajoute peu à peu 21^g de sulfate de méthyle, en évitant une trop grande élévation de température. On chauffe ensuite le mélange au bain de chlorure de calcium jusqu'à la disparition de l'alcalinité, on précipite le produit par l'eau; la solution benzénique contenant l'éther est lavée au carbonate de potasse, à l'eau, puis distillée.

Le composé obtenu distille après deux rectifications de 99° à 101° sous 15^{mm}.

L'analyse a fourni les chiffres suivants :

Pour C et H (substance = 0,1477; CO² = 0,3556; H²O = 0,1348) :

Trouvé.	C = 65,67	H = 10,02
Calculé pour C ¹¹ H ²⁰ O ³	C = 66	H = 10

ce qui correspond à un mélange de méthylisobutylacétylacétate d'éthyle et d'isobutylacétylacétate non méthylé.

Ce produit colore encore en effet assez fortement le chlorure ferrique, propriété que ne possèdent plus les éthers β -cétoniques disubstitués; de plus, combiné à l'hydrate d'hydrazine, il donne une pyrazolone fondant à 230° sur le bain de mercure, point de fusion identique à celui trouvé par M. R. Locquin⁽¹⁾ pour la pyrazolone de l'éther β -cétonique monosubstitué.

(¹) R. LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 761.

C. ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLE SUR L'ISOBUTYLACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

En remplaçant dans l'expérience précédente le sulfate de méthyle par l'iodure de méthyle, la réaction semble être intégrale.

Avec 31^g d'isobutylacétylacétate d'éthyle, le produit, après la condensation, rectifié à la colonne, a donné :

1^g ou 2^g d'isobutylacétate d'éthyle et 30^g d'un produit bouillant de 100° à 105° sous 18^{mm}, qui doit être le méthylisobutylacétylacétate d'éthyle, contenant une légère trace d'éther β -cétonique monosubstitué, car ce produit colore encore légèrement le perchlorure de fer.

La séparation des deux éthers β -cétoniques mono- et disubstitués est impossible par distillation.

Aussi, pour obtenir l'un des deux à l'état pur, nous sommes-nous servi de l'action que la potasse aqueuse exerce sur l'un de ces éthers.

On sait, en effet, que sous l'action de cet alcali les éthers β -cétoniques monosubstitués sont décomposés en cétone correspondante, tandis que dans les mêmes conditions les dérivés disubstitués restent inaltérés. Nous avons donc soumis le méthylisobutylacétylacétate, contenant une légère quantité d'éther β -cétonique monosubstitué, à l'action de la potasse aqueuse à 30 pour 100 à 110°, et, après la saponification, nous avons obtenu :

Un composé bouillant à 115°-117° sous 23^{mm} ne se combinant plus à l'hydrate d'hydrazine, ne colorant plus le perchlorure de fer et constitué uniquement par du *méthylisobutylacétylacétate d'éthyle* pur, ainsi qu'en témoigne l'analyse :

Analyse.

Pour C et H (substance = 0,1268; CO² = 0,3060; H²O = 0,1177) :

Trouvé.....	C = 65,81	H = 10,27
Calculé pour C ¹¹ H ²⁰ O ³ ...	C = 66	H = 10
Densité (D ₀ ⁴).....	0,964	

D'après les résultats fournis par l'action de l'iodure de méthyle, nous pouvons conclure que les insuccès de nos essais de condensations du bromure d'isobutyle et de l'isobutylacétylacétate ne tenaient pas à la mauvaise formation du dérivé sodé, ce dernier se faisant parfaitement, mais tenaient plutôt au bromure alcoolique employé.

Étant donné ce renseignement, nous avons répété la condensation en remplaçant le bromure d'isobutyle que nous avons employé précédemment par l'iodure correspondant, que nous espérons voir réagir dans de meilleures conditions.

D. CONDENSATION DEL'ISOBUTYLACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE AVEC L'IODURE D'ISOBUTYLE EN PRÉSENCE D'AMIDURE DE SODIUM.

En répétant avec l'iodure d'isobutyle la réaction que nous avons faite avec l'iodure de méthyle sur l'isobutylacétylacétate d'éthyle sodé, nous avons obtenu, en partant de 31^g d'isobutylacétylacétate, 1^g ou 2^g d'isobutylacétate d'éthyle, et nous avons régénéré presque totalement l'éther β -cétonique-monosubstitué employé.

Il nous a été facile de reconnaître la nature de ce dernier par un essai de saponification à l'aide de la potasse aqueuse, essai qui nous a fourni intégralement la cétone correspondante ou *méthylisoamylcétone*



corps bouillant à 144° à la pression ordinaire, connue depuis longtemps et décrite par Purdie (1) et par Mixter (2).

(1) PURDIE, *Soc.*, t. XXXIX, p. 467.

(2) MIXTER, *D. ch. Ges.*, t. VII, p. 501.

Nous avons d'ailleurs caractérisé cette cétone par sa *semicarbazone* qui fond à 140°-141° après cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole, d'où elle se dépose en fines paillettes.

Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,1222; $\text{CO}^2 = 0,2501$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1090$).

2° Pour N (substance = 0,1520; volume du gaz lu sur l'eau à 22° = 33^{cm},8 sous 755^{mm},5) :

Trouvé.....	C = 55,81	H = 9,91	N = 24,84
Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{ON}^3$.	C = 56,14	H = 9,94	N = 24,56

C'est donc en vain que nous avons cherché à préparer l' $\alpha\alpha$ -diisobutylacétylacétate d'éthyle par les procédés de condensation ordinaire, et cela en partant de l'iodure comme du bromure. Nous ne pouvons évidemment imputer la cause de cet insuccès qu'à la faible affinité réactionnelle d'un éther halogéné tel que l'iodure d'isobutyle sur le dérivé sodé d'un éther β -cétonique déjà extrêmement ramifié.

Peut-être serions-nous parvenue à l'obtenir si nous avions réussi à préparer le sulfate d'isobutyle. Mais ce composé que nous avons obtenu en petite quantité par l'action du chlorure de sulfuryle sur l'isobutylate de sodium en solution benzénique est trop difficile à préparer pour servir de matière première.

CHAPITRE II.

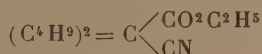
TENTATIVE POUR OBTENIR INDIRECTEMENT LE DIISOBUTYLACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE.

Nous pouvions espérer obtenir le même éther β -cétonique disubstitué en ayant recours à une méthode tout

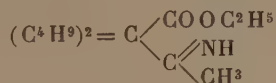
à fait différente des procédés courants et indiquée par M. Blaise.

En effet, M. Blaise ⁽¹⁾, après avoir étudié l'action des dérivés organomagnésiens sur les nitriles, généralisa cette étude et appliqua la réaction de M. Grignard non seulement aux nitriles, mais aux composés possédant le groupement CN. Ainsi, en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur le groupe CN du cyanacétate d'éthyle, il obtint l'éther β -cétonique correspondant.

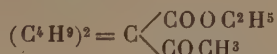
On pouvait donc supposer qu'en traitant le diisobutylcyanacétate d'éthyle



par l'iodure de méthylmagnésium, ce dérivé organométallique réagirait sur le groupement CN de l'éther pour former le 2.2-diisobutyl-3-iminobutyrate d'éthyle



composé peu stable qui, au contact de l'eau, donnerait l'éther β -cétonique cherché

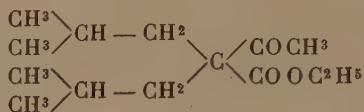


Dans le but de réaliser cette expérience, nous avons préparé le diisobutylcyanacétate d'éthyle pur que nous décrirons ci-dessous; mais, lorsque nous avons soumis cet éther à l'action de l'iodure de méthylmagnésium, nous avons constaté que ce dérivé organomagnésien est sans action sur lui et qu'on régénère entièrement l'éther primitif inaltéré.

Ainsi donc, quelles que soient les méthodes directes

⁽¹⁾ BLAISE, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 40.

ou indirectes que nous ayons employées, nous n'avons jamais pu obtenir le diisobutylacétylacétate d'éthyle



dont les propriétés n'auraient certainement pas manqué d'apporter quelques faits nouveaux intéressant la connaissance des molécules très ramifiées. Nous avons dû ainsi arriver de suite à l'étude du diisobutylcyanacétate d'éthyle et de ses dérivés, dont jusqu'à présent aucun n'est connu.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DES PRODUITS DÉRIVANT DE L'ÉTHÉR CYANACÉTIQUE.

CHAPITRE I.

OBTENTION DU DIISOBUTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE
ET DE SES DÉRIVÉS.

Nous avons vu précédemment qu'en vue de réaliser un essai de condensation avec l'iodure de méthylmagnésium nous avons été amenée à préparer du diisobutylcyanacétate d'éthyle qui, d'ailleurs, constituait par lui-même une matière première importante pour la suite de notre travail.

Mais, lorsque nous avons cherché dans la littérature chimique le mode d'obtention et la description de ce composé, nous avons constaté qu'il n'avait pas encore été décrit.

M. L. Henry ⁽¹⁾ s'est bien, il est vrai, occupé de la condensation de l'éther cyanacétique sodé et du bromure d'isobutyle; mais il prétend que, dans les conditions où il a opéré, c'est le dérivé monosubstitué qui prend naissance.

Persuadée que, contrairement à ce qui nous était arrivé avec l'éther acétylacétique, en raison de la grande affinité réactionnelle des éthers cyanacétiques, affinité qui a été mise en évidence pour la première fois par M. Haller ⁽²⁾,

(1) L. HENRY, *Jahresberichte*, t. I, 1889, p. 638, ou *Bull. Acad. belge*, t. XVIII, p. 670.

(2) A. HALLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XVI, 1889, p. 423.

il nous serait aisé d'obtenir le dérivé diisobutylé en partant du dérivé monoisobutylé, nous avons cherché à préparer d'abord ce dernier en nous plaçant dans les conditions observées par M. L. Henry.

Après avoir sodé l'éther cyanacétique en chauffant 1^{mol} de celui-ci avec 1^{mol} d'éthylate de sodium pendant 1 heure environ, on ajoute peu à peu et en refroidissant 1^{mol} de bromure d'isobutyle.

Pour terminer la réaction, on chauffe le ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant 5 ou 6 heures au bain de chlorure de calcium. A la fin de l'opération on distille l'alcool ordinaire, puis on précipite l'éther par l'eau. Ce dernier, extrait à l'oxyde d'éthyle lavé au carbonate de potasse et à l'eau, est, après évaporation de l'oxyde d'éthyle, distillé dans le vide.

Après deux rectifications il passe :

1° de 80° à 100° sous 15^{mm} de l'éther cyanacétique inaltéré;

2° de 130° à 135° sous 15^{mm} une portion correspondant évidemment à un dérivé substitué.

Confiant dans les expériences de M. Henry, nous avons admis, sans l'analyser, que nous nous trouvions en présence de monoisobutylcyanacétate d'éthyle, et, pour obtenir le dérivé disubstitué, nous avons traité le produit en question par l'alcoolate de sodium, puis le dérivé sodé par l'iodure d'isobutyle.

Après le traitement ordinaire, le produit obtenu distilla intégralement de 130° à 135° sous 15^{mm} avec point fixe à 132° . Ce point d'ébullition assez bas est, comme on le voit, identique à celui obtenu primitivement avant le deuxième traitement.

Il fallait donc admettre : ou bien que la deuxième substitution ne s'était pas effectuée; ou bien que, dès la première condensation, il y avait eu formation de dérivé disubstitué, contrairement à ce qu'indiquait M. Henry.

Analyse.

L'analyse de ce produit donna :

1° Pour C et H (substance = 0,1730; $\text{CO}^2 = 0,4366$;
 $\text{H}^2\text{O} = 0,1602$);

2° Pour N (volume de gaz lu sur l'eau à $24^\circ = 12^{\text{cm}}, 6$
 sous 767^{mm} à 22°) :

$$\text{C} = 68,95; \quad \text{H} = 10,30; \quad \text{N} = 6,25;$$

correspondant ainsi non pas au monoisobutylcyanacétate, mais bien au *di*-isobutylcyanacétate dont la théorie pour $\text{C}^{13}\text{H}^{23}\text{NO}^2$ exige

$$\text{C} = 69,33; \quad \text{H} = 10,22; \quad \text{N} = 6,22.$$

Nous n'avons pas voulu nous en tenir à la simple preuve analytique et nous avons déterminé le poids spécifique du produit qui est $d_0^4 = 0,948$ et son poids moléculaire par cryoscopie dans la benzine ⁽¹⁾ à l'aide d'un thermomètre gradué au $\frac{1}{100}$.

Nous avons trouvé :

1° Pour $\text{P} = 30,4918$ $p = 0,739$ $t_1 - t = 0^\circ,56\dots$ $\text{PM} = 212,1$

2° Pour $\text{P} = 30,4918$ $p = 2,0212$ $t_1 - t = 1^\circ,53\dots$ $\text{PM} = 212,3$

La théorie pour le dérivé diisobutylé est de 225, tandis que celle du dérivé monosubstitué est de 169. Il ne saurait donc subsister le moindre doute sur la composition

(1) Le poids moléculaire a été déterminé d'après la formule générale

$$\text{PM} = \frac{\text{K } p \text{ } 100}{\text{P } (t_1 - t)},$$

où K = constante du solvant (K = 49 pour la benzine);

P = poids du solvant;

p = poids de la substance;

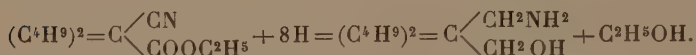
$t_1 - t$ = abaissement du point de congélation.

du produit formé qui, quelque imprévu que cela puisse paraître, était bien le diisobutylcyanacétate d'éthyle, dont nous allons maintenant décrire quelques réactions.

CHAPITRE II.

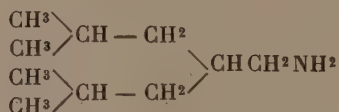
RÉDUCTION DU DIISOBUTYLCYANACÉTATE D'ÉTHYLE.

L'éther diisobutylcyanacétique fut réduit par l'alcool et le sodium de la façon suivante : le sodium est mis en quantité suffisante (quantité théorique + $\frac{1}{10}$) pour produire la réaction



Après la dissolution de tout le sodium, on entraîne par la vapeur d'eau; la portion entraînée est acidifiée par l'acide chlorhydrique étendu; et la liqueur acide évaporée dans le vide laisse déposer des cristaux qui sont évidemment le chlorhydrate d'une base. En effet, par l'action de la potasse sur ces cristaux, on met en liberté un corps à fonction basique qui, extrait à l'éther et distillé, bout de 85° à 86° sous 18^{mm}.

Contrairement à ce que nous attendions, cette base n'est pas l'amino-alcool, mais bien l'*amine simple*

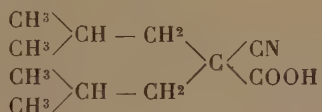


sur laquelle nous reviendrons d'autre part, et qui, dans le cas présent, résulte de la réduction de la fonction nitrile avec départ du groupe $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

Quant à la partie alcaline restant dans le ballon après l'entraînement par la vapeur d'eau, acidifiée et extraite à

l'oxyde d'éthyle, elle contient un acide bouillant de 140° à 142° sous 19^{mm} et un autre bouillant de 175° à 180° sous 10^{mm} et fondant à 90°-91°.

Le premier est de l'*acide diisobuty lacétique* que nous avons caractérisé par son point d'ébullition et par son amide fondant à 74°-75° (1); quant au second qui bout à 174°-180° sous 10^{mm}, nous avons reconnu à notre grand étonnement (car la distillation sans décomposition d'un pareil corps paraît peu normale) qu'il n'est autre que de l'*acide diisobuty lcyancétique*



très pur et tout à fait identique à celui qu'on obtient en saponifiant le diisobuty lcyancétate d'éthyle par la potasse alcoolique.

L'acide diisobuty lcyancétique n'a pas encore été décrit.

Il est soluble dans tous les dissolvants organiques et cristallise par refroidissement énergique de sa solution dans l'éther de pétrole. Il se dépose alors en fins cristaux fondant comme nous l'avons déjà dit à 90°-91°.

L'analyse de ce corps, faite à plusieurs reprises par la méthode ordinaire, nous a fourni des résultats beaucoup trop faibles en carbone, alors que dans ces conditions les chiffres analytiques pour l'hydrogène et l'azote étaient satisfaisants.

L'erreur systématique répétée sur le carbone ne pouvait donc provenir d'une impureté contenue dans cet acide, mais certainement de la méthode employée.

Aussi avons-nous eu recours à la méthode électrique de

(1) *Étude de la diisobuty lacétamide*, p. 39.

MM. O. Carrasco et G. Plancher ⁽¹⁾, qui nous a fourni les résultats suivants.

Analyse Él.

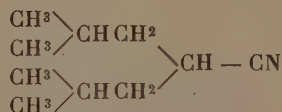
1° Pour C et H (substance = 0,1248; CO² = 0,3083; H²O = 0,1115);

2° Pour N (volume de gaz lu sur l'eau à 20° = 12^{cm} sous 756^{mm} à 21°) :

Trouvé.....	C = 67,37	H = 9,92	N = 7,29
Calculé pour C ¹¹ H ¹⁹ O ² N.	C = 67,01	H = 9,64	N = 7,10

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'acide diisobutylcyanacétique distille sans décomposition dans le vide; mais, si on le chauffe à la pression ordinaire, il perd du gaz carbonique et se transforme en *nitrile* correspondant qu'on purifie par un lavage à la soude pour enlever toute trace d'acide non décomposé.

Le diisobutylacétonitrile



ainsi obtenu se présente sous forme d'un liquide assez mobile de poids spécifique $d_0^4 = 0,825$ et bouillant à 90°-91° sous 15^{mm}.

Comme pour l'acide diisobutylcyanacétique, la méthode analytique ordinaire nous a donné des résultats trop faibles en carbone.

(1) Un grand nombre d'analyses que nous publions ici ont été effectuées par la méthode électrique de MM. O. Carrasco et G. Plancher (O. CARRASCO et G. PLANCHER, *Atti R. Accad. Lincei*, t. XIV, 1905, p. 608, ou *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, 1906, p. 869).

Pour différencier les analyses faites par l'ancienne méthode des analyses électriques, nous joindrons aux résultats de ces dernières l'expression *An. Él.*

Analysé électriquement on trouve :

1° Pour C et H (substance = 0,1342; CO_2 = 0,3860; H_2O = 0,1502);

2° Pour N (substance = 0,2334; volume de gaz lu sur l'eau à 22° = 18^{cm},4 sous 755^{mm},8 à 21°) :

Trouvé.....	C = 78,44	H = 12,43	N = 8,79
Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{N}$..	C = 78,43	H = 12,42	N = 9,15

En raison du *chargement* de sa molécule en groupes substitués, le diisobutylacétonitrile ne se combine avec aucun des réactifs ordinaires de la fonction nitrile; aussi nous n'avons pu en dériver ni l'amidoxime par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'éthylate de sodium, ni l'imino-éther par l'action de l'acide chlorhydrique sec en présence de la quantité théorique d'alcool.

C'est un corps inerte dont nous n'avons pu ébranler la molécule que par des traitements violents, comme par exemple l'action du sodium.

CHAPITRE III.

ACTION DU SODIUM EN PRÉSENCE D'ALCOOL SUR LE DIISOBUTYLACÉTONITRILE.

25^g,5 de nitrile ($\frac{1}{6}$ de molécule) dissous dans l'alcool absolu sont versés à l'aide d'un tube à brome sur du sodium placé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; on achève la réaction en chauffant au bain-marie



Après la disparition du sodium, on entraîne par la vapeur d'eau; l'alcool est entraîné, puis ensuite l'amine.

On acidifie le distillat par l'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique évaporée dans le vide à siccité

dépose le *chlorhydrate* de la base, sel naturellement très soluble dans l'eau chaude, mais également soluble dans la ligroïne bouillante, d'où il se dépose par refroidissement en beaux cristaux fondant mal sur le bain de mercure vers 179° - 180° .

Analyse.

Pour Cl (substance = 0,1529; poids de ClAg formé = 0,1117) :

Trouvé..... Cl = 18,04

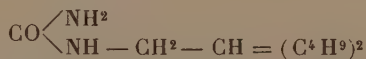
Calculé pour $C^{10}H^{24}NCl$. Cl = 18,34

Traité par la potasse, ce chlorhydrate met en liberté l'*αα-diisobutyléthylamine*



que nous avons déjà obtenue directement dans l'action du sodium et de l'alcool sur le diisobutylcyanacétate d'éthyle. Cette amine, extraite à l'éther, distillée dans le vide, bout de 85° à 86° sous 18^{mm} et se carbonate très facilement à l'air, ce qui nous a empêchée de l'analyser.

Son *urée*



s'obtient aisément en traitant le chlorhydrate précédent par le cyanate de potasse. Soluble dans l'éther, elle se dépose de l'éther de pétrole (60° - 80°) en petits cristaux fondant à 84° - 85° .

Analyse.

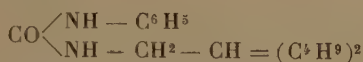
1° Pour C et H (substance = 0,1611; $CO^2 = 0,3885$; $H^2O = 0,1773$);

2° Pour N (substance = 0,1178; volume de gaz lu sur l'eau à $23^{\circ} = 15^{cm}$ sous 755^{mm} , 8) :

Trouvé..... C = 65,78 H = 12,20 N = 14,16

Calculé pour $C^{11}H^{24}ON^2$. C = 66 H = 12 N = 14

La phénylurée



s'obtient en traitant directement l'amine par l'isocyanate de phényle. Très soluble à chaud dans la benzine et dans l'alcool, mais cristallisant bien dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole (60°-80°), elle fond à 123°.

Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,1728; $\text{CO}^2 = 0,4684$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1616$);

2° Pour N (substance = 0,1964; volume du gaz lu sur l'eau à 23° = 18^{cm}, 2 sous 759^{mm}, 8 à 24°):

Trouvé..... C = 73,93 H = 10,28 N = 10,39

Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{28}\text{O N}^2$.. C = 73,91 H = 10,14 N = 10,14

CHAPITRE IV.

ACTION DU SODIUM SEUL SUR LE DIISOBUTYLACÉTONITRILE.

M. von Meyer (¹), en chauffant le propionitrile avec le sodium, a réussi à condenser ce produit et est parvenu à isoler le cyanure d'éthyle dimoléculaire $(\text{C}^2\text{H}_5\text{CN})^2$.

Nous avons répété l'expérience de von Meyer pour obtenir le diisobutylacétonitrile dimoléculaire, mais ce corps ne semble pas s'être formé et nous n'avons obtenu que des produits de décomposition.

15^g de nitrile furent mélangés à 3^g de sodium et le tout chauffé au bain d'huile à 140° jusqu'à disparition du sodium. Après plusieurs jours on recouvre le produit

(¹) Voir MEYER, *Jour. für prak. Chemie*, t. XXXVIII, p. 336; *Bull. Soc. chim.*, t. I, 1889, p. 731.

d'oxyde d'éthyle, de façon à le préserver de l'action violente de l'eau sur les résidus de sodium inaltéré, et l'on décompose doucement par l'eau. La solution étherée, lavée plusieurs fois à l'eau pour éliminer la soude, laisse par évaporation déposer une huile qui ne cristallise pas, même après plusieurs jours comme l'indique l'auteur, et ce composé distillé dans le vide passe en totalité avant 80° . Aussi le rectifie-t-on à la pression ordinaire.

Après deux fractionnements on obtient :

1° Une portion bouillant de 132° à 133° , distillant sans décomposition sur le sodium et ne fixant pas le brome, constituée par un hydrocarbure saturé : le *diisobutylméthane* ou le 2.6 *diméthylheptane*



Analyse.

Pour C et H (substance = 0,1966; CO_2 = 0,6063; H_2O = 0,2794) :

Trouvé.	C = 84,11	H = 15,79
Calculé pour C^9H^{20}	C = 84,37	H = 15,62

2° Une portion bouillant de 170° à 180° présentant une odeur fraîche et se combinant à la semicarbazide pour donner une *semicarbazone* fondant à 116° - 117° et que nous avons reconnue être identique à celle de la *diméthyl-2.6-heptanone-4*



ou *diisobutylcétone synthétique*

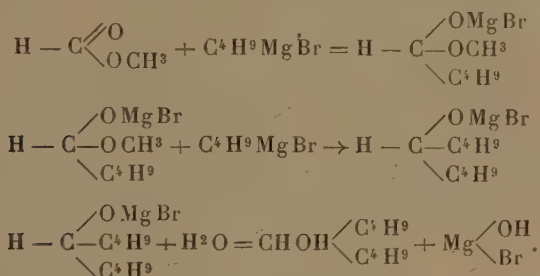


ce qui établit l'identité du produit en question ci-dessus.

Préparation de la diisobutylcétone synthétique.

Pour vérifier la formation de la diisobutylcétone, nous l'avons préparée spécialement par oxydation de l'alcool

secondaire correspondant obtenu lui-même comme M. Grignard l'a déjà fait ⁽¹⁾ en faisant réagir le bromure d'isobutylmagnésium sur le formiate de méthyle

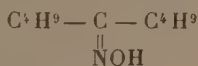


Le diisobutylcarbinol se forme ainsi avec un rendement de 60 pour 100, mais il n'est pas pur, comme l'a démontré M. Grignard.

Néanmoins, soumis à l'oxydation par le mélange chromique composé dans les proportions de 35^g de bichromate de potassium, 75^g d'eau et 50^g d'acide sulfurique, il fournit la cétone correspondante qu'on peut aisément purifier en la transformant en oxime et en décomposant ensuite cette oxime par l'acide sulfurique bouillant à 20 pour 100.

La transformation en oxime se réalise en chauffant au bain-marie la cétone brute avec le réactif de Crismer composé dans les proportions de 7^g d'oxyde de zinc, de 14^g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 70^g d'alcool. Après 4 heures de chauffage, on traite par l'eau, on lave à l'ammoniaque et l'on distille dans le vide le produit extrait à l'éther.

En partant de 40^g de cétone brute, on obtient ainsi 37^g d'oxime



passant à 104°-106° sous 10^{mm}.

(1) GRIGNARD, *Comptes rendus*, 1^{er} sem. 1901, p. 336.

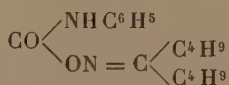
Analyse.

Pour N (substance = 0,1477; volume du gaz lu sur l'eau à 22° = 12^{cm},3 sous 748^{mm},5) :

Trouvé..... N = 9,23

Calculé pour C⁹H¹⁹NO.... N = 8,91

Diluée dans la ligroïne et additionnée d'isocyanate de phényle. Cette oxime fournit la *carbanilide* correspondante



Ce composé, très soluble à froid dans l'éther, soluble à froid dans l'alcool et la benzine, moins soluble dans la ligroïne, se dépose de cette dernière en une poudre blanche fondant à 91°-92°.

Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,1754; CO² = 0,4456; H²O = 0,1366);

2° Pour N (volume de gaz lu sur l'eau à 21° = 9^{cm},7 sous 755^{mm} à 18°) :

Trouvé.... C = 69,31 H = 8,65 N = 10,28

Calculé pour C¹⁶H²⁴O²N². C = 69,56 H = 8,69 N = 10,14

Pour régénérer la diisobutylcétone de son oxime, il suffit de porter cette dernière à l'ébullition avec de l'acide sulfurique à 20 pour 100 dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Au bout de 2 heures environ, la cétone est entraînée par la vapeur d'eau, puis extraite à l'oxyde d'éthyle. Elle bout ⁽¹⁾ de 60° à 61° sous 18^{mm}. Combinée à

(1) Nous avons vu précédemment que la condensation du formiate de méthyle et du bromure d'isobutyle fournit le diisobutylcarbinol

la semicarbazide, cette cétone fournit une *semicarbazone* insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et la benzine, moins soluble dans la ligroïne dont elle se dépose en petits cristaux fondant à 117° et qui est en tous points identique à celle que nous avons obtenue plus haut.

Analyse El.

1° Pour C et H (substance = 0,1319; $\text{CO}^2 = 0,3033$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1290$;

2° Pour N (substance = 0,1238; volume de gaz lu sur l'eau à $22^{\circ} = 23^{\text{cm}}$ sous 758^{mm} à 23°) :

Trouvé.....	C = 59,94	H = 10,40	N = 20,87
Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{N}^3\text{O}$.	C = 60,30	H = 10,55	N = 21,11

Nous verrons plus tard que nous sommes encore arrivée à cette même diisobutylcétone en décomposant par la potasse la bromodiisobutylacétamide.

impur. En soumettant la diisobutylcétone purifiée comme il vient d'être dit à l'action du sodium et de l'alcool ordinaire, on peut obtenir ce *diisobutylcarbinol* à l'état de pureté. Il bout alors à 81° - 82° sous 18^{mm} .

Analyse électrique. — Trouvé : C = 74,82; H = 14,09.

Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{20}\text{O}$: C = 75; H = 13,89.

Nous l'avons caractérisé par sa *phényluréthane*, corps très soluble dans l'éther et dans tous les solvants organiques et qui se dépose par évaporation d'un mélange de ligroïne et d'alcool en fines aiguilles, fondant à 61° - 62° .

Analyse. — Trouvé : C = 72,86; H = 9,81; N = 5,63.

Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{25}\text{O}^2\text{N}$: C = 73,00; H = 9,56; N = 5,32.

Chauffé à 140° - 150° pendant 3 ou 4 heures avec de l'acide pyruvique, le diisobutylcarbinol fournit un *pyruvate* bouillant à 118° - 120° sous 18^{mm} , et dont la *semicarbazone*, insoluble dans la ligroïne et soluble dans l'alcool, cristallise dans un mélange de ces deux solvants en fins cristaux fondant à 114° - 115° .

Analyse. — Trouvé : C = 57,39; H = 9,41; N = 15,64.

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{25}\text{O}^3\text{N}^3$: C = 57,56; H = 9,22; N = 15,49.

TROISIÈME PARTIE.

ÉTUDE DES PRODUITS DÉRIVANT DE L'ÉTHÉR MALONIQUE.

CHAPITRE I.

CONDENSATION DE L'ÉTHÉR MALONIQUE
ET DU BROMURE D'ISOBUTYLE.1° *Obtention de l'isobutyl- et du diisobutylmalonate d'éthyle.*

La condensation de l'éther malonique sodé et de l'iode d'isobutyle a été effectuée, il y a quelques années, par M. Guthzeit⁽¹⁾.

Ce mode de condensation fut repris par MM. Perkin et Bentley⁽²⁾, qui préparèrent ainsi l'isobutylmalonate d'éthyle par l'action directe du bromure d'isobutyle sur le malonate d'éthyle sodé, en chauffant le mélange au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

Le composé obtenu fut, après rectification, saponifié par ébullition pendant 4 heures avec de la potasse alcoolique en excès. Ils obtinrent ainsi l'acide isobutylmalonique, qu'ils décomposèrent ensuite par la chaleur, ce qui leur fournit l'acide isobutylacétique



bouillant à 200°-201°⁽³⁾.

(1) GUTHZEIT, *Liebig's Annalen*, t. CCIX, 1881, p. 236.

(2) PERKIN et BENTLEY, *J. Chemical Society*, t. LXXIII, p. 61.

(3) PERKIN et BENTLEY, *loc. cit.*, t. LXXIII, p. 61.

Ces auteurs remarquèrent que, dans la préparation de l'éther malonique substitué, il se formait des quantités variables d'un composé bouillant plus haut vers 240° - 260° et qu'ils reconnurent être du diisobutylmalonate d'éthyle, corps qu'ils obtinrent d'ailleurs à nouveau en faisant agir le bromure d'isobutyle sur l'isobutylmalonate sodé.

Désirant préparer une notable quantité d'isobutylmalonate d'éthyle et nous trouvant en possession d'une grande quantité de bromure d'isobutyle, nous avons été amenée à utiliser ce dernier comme l'avaient fait MM. Perkin et Bentley, et nous avons cherché à améliorer les rendements en opérant soit à l'air libre, soit en vase clos.

Nous avons remarqué que les résultats varient peu les uns des autres dans ces deux cas, qui fournissent l'un et l'autre environ 75 à 79 pour 100 du rendement théorique d'isobutylmalonate d'éthyle bouillant à 120° - 135° sous 16^{mm} , et environ 10 à 12 pour 100 de portions supérieures passant vers 135° - 145° sous 16^{mm} .

Cependant la préparation à l'autoclave est pratiquement préférable, en ce sens qu'elle évite le danger présenté par les soubresauts dus au dépôt de bromure de sodium. En revanche, elle paraît favoriser légèrement la formation de produits supérieurs.

2° Saponification des éthers mono- et diisobutylmaloniques.

La saponification de l'isobutylmalonate est assez difficile; elle ne réussit pas avec l'acide chlorhydrique, donne un rendement de 40 pour 100 à peine avec l'acide sulfurique à 50 pour 100, mais paraît à peu près intégrale avec la potasse à 30 pour 100.

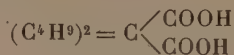
Contrairement à MM. Perkin et Bentley, qui employèrent immédiatement la potasse alcoolique, nous avons essayé la saponification de cet éther par la potasse aqueuse.

En traitant 216^g de cet éther malonique substitué par 650^g de potasse aqueuse à 30 pour 100 bouillante, nous avons obtenu l'isobutylmalonate de potassium cherché, et nous avons régénéré par extraction à l'oxyde d'éthyle, avant tout autre traitement, 28^g d'éther non saponifié. Par acidification de la solution alcaline diluée, on met en liberté l'acide *monoisobutylmalonique* pur, fondant à 107°-108°, comme l'ont indiqué MM. Perkin et Bentley⁽¹⁾.

Quant à la portion d'éther non hydrolysée, elle bout de 135° à 140° sous 12^{mm}, comme les portions supérieures que nous avons déjà extraites par distillation lors de la condensation.

La saponification par la potasse aqueuse nous a donc permis d'éliminer une certaine quantité de produits qui ne sont certainement pas de l'isobutylmalonate d'éthyle, car, soumis à un nouvel essai de saponification par la potasse aqueuse, ils résistent énergiquement, même après 15 heures d'ébullition. En revanche, la potasse alcoolique à 120° réussit à les transformer en l'acide correspondant qu'on extrait comme le précédent. L'acide ainsi obtenu diffère de l'acide isobutylmalonique par son point de fusion et sa solubilité.

Purifié par cristallisation dans la benzine et la ligroïne, il fond à 157°-158°; analysé, il correspond à l'acide diisobutylmalonique



Analyse.

Pour C et H (substance = 0,2220; CO² = 0,4957; H²O = 0,1867) :

Trouvé.....	C = 60,90	H = 9,34
Calculé pour C ¹¹ H ²⁰ O ⁴	C = 61,11	H = 9,25

(¹) PERKIN et BENTLEY, *loc. cit.*

Cet acide a été décrit par MM. Perkin et Bentley⁽¹⁾, qui l'obtinrent par saponification de l'éther-sel, par la potasse alcoolique, et qui le donnèrent comme fondant à 145°-150°. La divergence entre ces points de fusion et les nôtres tient certainement à la présence d'impuretés, sur lesquelles nous reviendrons.

On obtient le même acide diisobutylmalonique fondant à 157° en soumettant à l'action de la potasse alcoolique les portions supérieures 135°-145° sous 15^{mm} recueillies à la distillation, et qui se trouvent, par conséquent, être de l'éther malonique diisobutylé formé à côté d'éther monoisobutylé au début même de la condensation. La séparation intégrale de ces deux éthers par les moyens physiques est, pour ainsi dire, impossible, tandis que le traitement de leur mélange par la potasse aqueuse permet cette séparation ; l'éther monoisobutylé seul étant saponifié, tandis que l'éther diisobutylé reste inaltéré. Ayant l'acide isobutylmalonique pur, il est aisé de remonter à l'éther correspondant, ainsi que nous le verrons par la suite.

Quant au *diisobutylmalonate d'éthyle*, on l'obtient facilement en plus grande quantité en condensant à nouveau, comme l'ont déjà signalé MM. Perkin et Bentley, l'isobutylmalonate sodé avec le bromure d'isobutyle. Nous avons constaté que, s'il n'y a pas grand avantage à opérer en vase clos pour la préparation du dérivé monosubstitué, il n'en est pas de même pour la formation de l'éther malonique disubstitué. Le rendement de 60 pour 100 à peine à l'air libre arrive en effet à 75-80 pour 100 en vase clos. Nous n'avons pu l'élever davantage, car il reste toujours un peu de dérivé monosubstitué qu'on peut, il est vrai, isobutyler à nouveau ; mais, d'autre part, il se forme une trace d'un composé qui nous a paru être un éther-oxyde. Faute d'une quantité

(1) PERKIN et BENTLEY, *loc. cit.*

suffisante de produit, nous n'avons pu en déterminer la nature exacte.

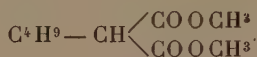
En mettant à profit la propriété sur laquelle nous avons précédemment attiré l'attention, on purifie le diisobutylmalonate d'éthyle en le chauffant avec de la potasse aqueuse à 30 pour 100. Rectifié après ce traitement, il bout alors nettement à 148°-150° sous 14^{mm}.

3° Étude des dérivés immédiats des acides mono- et diisobutylmaloniques.

Les dérivés les plus importants et les plus immédiats des acides monoisobutyl- et diisobutylmaloniques n'ayant pas encore été décrits, nous avons fait une étude plus complète de ces acides.

I. — Dérivés de l'acide monoisobutylmalonique.

1° Éther diméthylque



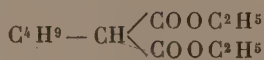
On l'obtient aisément par l'action du sulfate de méthyle en présence de méthylate de sodium sur l'acide correspondant. Il constitue un liquide mobile, incolore, d'odeur éthérée, bouillant à 101° sous 15^{mm}.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,2642; $\text{CO}^2 = 0,5536$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2020$) :

Trouvé.....	C = 57,15	H = 8,49
Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^4$	C = 57,44	H = 8,51

2° Éther diéthylique



Comme on l'a vu précédemment, cet éther ne peut s'obtenir rigoureusement pur que par éthérification de l'acide lui-même, préalablement isolé à l'état pur; on réalise cette éthérification en chauffant pendant 2 heures au bain-marie un mélange d'acide isobutylmalonique, d'alcool absolu et d'acide sulfurique.

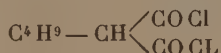
L'éther obtenu est un liquide incolore, assez immobile, bouillant à 119°-120° sous 16^{mm}.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1859; CO² = 0,4147; H²O = 0,1537) :

Trouvé.....	C = 60,84	H = 9,19
Calculé pour C ¹¹ H ²⁰ O ⁴	C = 61,11	H = 9,25

3° *Dichlorure d'isobutylemalonyle*



En chauffant pendant quelques heures au bain-marie avec du pentachlorure de phosphore l'acide isobutylmalonique, on transforme ce dernier en *chlorure d'acide* qui, après distillation de l'oxychlorure de phosphore, bout à 83°-85° sous 22^{mm}.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1545; CO² = 0,2395; H²O = 0,0725) :

Trouvé.....	C = 42,47	H = 5,21
Calculé pour C ⁷ H ¹⁰ O ² Cl ² ..	C = 42,64	H = 5,07

4° *Diamide de l'acide isobutylmalonique*



Le chlorure précédent, en solution éthérée, traité à froid par le gaz ammoniac, fournit la *diamide* correspondante. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, elle est soluble dans l'alcool, d'où elle se dépose par évaporation en fines aiguilles brillantes fondant à 195° - 196° sur le bain de mercure.

On obtient cette même diamide par action de l'ammoniaque aqueuse à froid et pendant quelques jours sur l'isobutylmalonate de méthyle.

Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,1362; $\text{CO}^2 = 0,2645$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1094$);

2° Pour N (substance = 0,1030; volume de gaz lu sur l'eau à $18^{\circ} = 15^{\text{cm}}, 6$ sous 760^{mm}) :

Trouvé.....	C = 52,96	H = 8,92	N = 17,37
Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^2\text{N}^2$.	C = 53,17	H = 8,86	N = 17,72

II. — *Dérivés de l'acide diisobutylmalonique.*

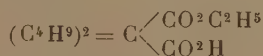
1° *Éthers de l'acide diisobutylmalonique.* — Comme nous l'avons dit précédemment (p. 28), l'acide diisobutylmalonique ne peut s'obtenir par la simple action de la potasse aqueuse sur son éther diéthylique, qui n'est saponifié que par une ébullition prolongée pendant 5 ou 6 heures avec de la potasse alcoolique à 30 pour 100.

La purification de l'acide diisobutylmalonique obtenu par ce dernier procédé se réalise pour le mieux en le précipitant de sa solution éthérée par addition de ligroïne. La cristallisation, assez rapide au début, devient ensuite très lente. Après l'essorage du premier dépôt, il reste une huile qui, placée soit à la glacière, soit dans le vide, refuse de cristalliser même après plusieurs jours. Pour éliminer ce composé huileux qui imprégnait leur acide

brut, MM. Perkin et Bentley étendaient celui-ci sur des plaques de terre poreuse.

Comme nous avons opéré la saponification sur une notable quantité d'éther malonique disubstitué, le composé huileux restant n'était pas négligeable; aussi l'avons-nous rassemblé et distillé. Il bout sans décomposition dans le vide de 155° à 160° sous 12^{mm}, et par conséquent n'est pas, bien qu'il ait une réaction nettement acide, de l'acide diisobutylmalonique, car ce dernier se décompose à la distillation, même sous un très bon vide.

L'analyse montre qu'il n'est autre que l'éther mono-éthylrique



de l'acide diisobutylmalonique.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1211; CO² = 0,2155; H²O = 0,1124) :

Trouvé.....	C = 64,30	H = 10,3
Calculé pour C ¹³ H ²⁴ O ⁴	C = 63,96	H = 9,89

C'est ce monoéther qui retarde la cristallisation, et c'est probablement pour ne pas l'avoir suffisamment éliminé que MM. Perkin et Bentley ont trouvé un point de fusion incertain et trop bas de 7° à 8° comparativement à celui que nous assignons à l'acide diisobutylmalonique.

Saponifié à nouveau par la potasse alcoolique en excès, l'éther-acide est converti intégralement en acide diisobutylmalonique qui, pur, cristallise sans difficulté et fond nettement à 157° sur le bain de mercure, comme nous l'avons déjà dit.

Alors que nous savons que l'acide monoisobutylmalonique se laisse étherifier avec la plus grande facilité par l'alcool chlorhydrique ou par l'alcool et l'acide sulfurique,

il nous a été impossible de remonter à l'éther diéthylique, en partant de l'acide disubstitué. En revanche, si l'on traite ce dernier par le méthylate de sodium et le sulfate de méthyle, on obtient le *diisobutylmalonate de méthyle* neutre qui bout à 133°-135° sous 16^{mm}.

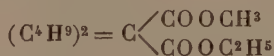
Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1129; CO² = 0,2649; H²O = 0,1020) :

Trouvé.....	C = 63,99	H = 10,04
Calculé pour C ¹³ H ²⁴ O ⁴ ...	C = 63,94	H = 9,84

Cet éther, contrairement à ce que nous avons constaté avec l'éther correspondant de l'acide monosubstitué, mis au contact d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, même pendant plus d'une année, ne se transforme pas en l'amide correspondante. C'est donc là une exception qui est évidemment due non seulement au poids moléculaire élevé de la molécule, mais surtout au squelette très ramifié de cette molécule (1).

L'éther méthyléthylrique



s'obtient aisément par l'action du sulfate de méthyle en

(1) Nous n'avons pu comparer les amides des acides isobutyl- et diisobutylmalonique aux autres amides de la série malonique, car celles-ci ne sont pas décrites dans la littérature, à l'exception seule de la diamide de l'acide éthylmalonique (FREUND et BYRON, *D. ch. Ges.*, t. XXI, p. 1245). M. Hans Meyer (*Monatshefte*, t. XXVIII, 1907, p. 455), qui paraît être un des premiers qui s'occupe des amides des acides maloniques substitués, ne les prépare pas en partant des éthers ou des chlorures d'acides, mais en condensant la diamide de l'acide malonique avec un éther halogéné. Ainsi, il a préparé l'amide de l'acide éthylmalonique en traitant la diamide malonique par l'iodure d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.

présence du méthylate de sodium sur l'éther monoéthylique de l'acide diisobutylmalonique. Il constitue un liquide incolore bouillant de 140° à 142° sous 18^{mm} .

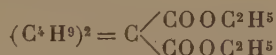
Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1254; $\text{CO}^2 = 0,3010$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1146$) :

Trouvé..... C = 65,49 H = 10,15

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{26}\text{O}^4$... C = 65,12 H = 10,07

Quant à l'éther *diéthylique*



purifié comme nous l'avons exposé précédemment (p. 30), il bout de 148° à 150° sous 14^{mm} .

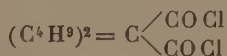
Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1510; $\text{CO}^2 = 0,3678$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1437$) :

Trouvé..... C = 66,43 H = 10,59

Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{28}\text{O}^4$... C = 66,18 H = 10,29

2° *Dichlorure*



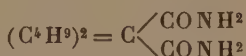
Il s'obtient aisément comme celui du dérivé monoisobutylé en chauffant pendant quelques heures au bain-marie avec du pentachlorure de phosphore l'acide diisobutylmalonique pur.

Il distille après élimination de l'oxychlorure de phosphore à 136° - 140° sous 20^{mm} . Le rendement ne dépasse pas 50 à 60 pour 100.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1414; $\text{CO}^2 = 0,2720$;
 $\text{H}^2\text{O} = 0,0940$) :

Trouvé.....	C = 52,46	H = 7,38
Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^2\text{Cl}^2$..	C = 52,17	H = 7,12

3° *Diamide de l'acide diisobutylmalonique*

Cette amide, que nous n'avions pu obtenir par simple contact de l'éther diméthylque avec l'ammoniaque, se prépare très aisément en traitant le chlorure précédent en solution éthérée par un courant d'ammoniac (¹). Il se dépose ainsi un corps insoluble dans l'eau et dans l'éther, ainsi que dans tous les dissolvants organiques, sauf l'alcool.

Par évaporation de ce dernier solvant, ce corps cristallise en fines paillettes nacrées fondant à 280°-281° sur le bloc Maquenne.

Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,1209; $\text{CO}^2 = 0,2709$;
 $\text{H}^2\text{O} = 0,1153$) ;

2° Pour N (substance = 0,1377; volume du gaz lu sur
l'eau à 22° = 16^{cm},4 sous 755^{mm} à 22°) :

Trouvé.....	C = 61,31	H = 10,59	N = 13,29
Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{O}^2\text{N}^2$..	C = 61,68	H = 10,28	N = 13,08

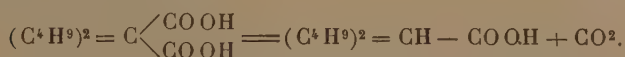
(¹) Lorsque le chlorure d'acide n'est pas très pur, l'amide contient comme impureté du phospham qu'on sépare facilement de l'amide, car il est insoluble dans l'alcool.

CHAPITRE II.

DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE DIISOBUTYLMALONIQUE PAR LA CHALEUR.

I. — *Acide diisobutylacétique et ses dérivés.*

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide diisobutylmalonique commence à fondre vers 150°-160°, puis se décompose vers 180°-200° en perdant du gaz carbonique pour se transformer intégralement en acide diisobutylacétique suivant l'équation



L'*acide diisobutylacétique* bout à 139°-141° sous 18^{mm}. Il a déjà été décrit par MM. Perkin et Bentley (¹), qui le donnent comme bouillant à 225°-230° sous 730^{mm}. Son poids spécifique est : $d_0^4 = 0,903$.

Analyse.

Pour C et H (substance = 0,2049; CO² = 0,5249; H²O = 0,2158) :

Trouvé.....	C = 69,86	H = 11,70
Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ² ...	C = 69,77	H = 11,63

Son *éther méthylique*, préparé par l'action du méthylate de sodium et du sulfate de méthyle, bout à 87°-89° sous 15^{mm}.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1060; CO² = 0,2767; H²O = 0,1154) :

Trouvé.....	C = 71,20	H = 12,09
Calculé pour C ¹¹ H ²² O ² ...	C = 70,97	H = 11,83

(¹) PERKIN et BENTLEY, *loc. cit.*

Son *éther éthylique* s'obtient aisément en le chauffant au bain-marie avec de l'alcool absolu et de l'acide sulfurique.

Cet éther bout de 91° à 93° sous 13^{mm} et son poids spécifique est, à 0° , $d_0^k = 0,870$.

Analyse.

Pour C et H (substance = $0,1950$; $\text{CO}^2 = 0,5135$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2135$) :

Trouvé.....	C = 71,88	H = 12,14
Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{O}^2$	C = 72	H = 12

CARACTÉRISATION DE L'ACIDE DIISOBUTYLACÉTIQUE. —
 1° *Éther acétolique*. — Pour obtenir un dérivé cristallisé de cet acide, nous avons employé la méthode indiquée par M. R. Locquin (¹), qui consiste à préparer la semicarbazone de l'éther acétolique



L'*éther acétolique* s'obtient suivant la méthode ordinaire en chauffant à 120° - 130° au bain d'huile le sel de sodium de l'acide avec la quantité correspondante de monochloracétone; il constitue un liquide épais, bouillant à 135° - 140° sous 13^{mm} , qui, au contact de la semicarbazide, fournit une *semicarbazone*; celle-ci, cristallisée dans l'éther de pétrole à 60° - 80° contenant une trace d'alcool, fond à 119° - 120° .

Analyse.

1° Pour C et H (substance = $0,1816$; $\text{CO}^2 = 0,3904$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1572$;

(¹) R. LOCQUIN, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1274.

2° Pour N (substance = 0,1840; volume du gaz lu sur l'eau à 17° = 24^{cm},6 sous 736^{mm},5 à 18°) :

Trouvé..... C = 58,77 H = 9,61 N = 14,94

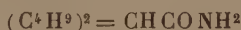
Calculé pour C¹⁴H²⁷O³N³. C = 58,95 H = 9,47 N = 14,74 (1)

La caractérisation de cet acide est encore plus aisée par l'amide.

Chlorure d'acide et ses réactions. — En chauffant quelques heures au bain-marie l'acide diisobutylacétique avec du trichlorure de phosphore, on obtient facilement le *chlorure d'acide*



qui bout à 80°-83° sous 13^{mm}. Ce chlorure d'acide en solution étherée, traité à froid par le gaz ammoniac, donne l'*amide* ou *diisobutylacétamide*



qui est très soluble dans l'éther et dans tous les dissolvants organiques. Mise en solution dans l'éther, on obtient par évaporation du solvant de belles lamelles de forme quadrangulaire qui fondent à 74°-75°.

Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,1820; CO² = 0,4655; H²O = 0,2047);

(1) A titre de comparaison, nous avons préparé le monoisobutylacétate d'acétol ou isocaproate d'acétol en partant de l'acide isocaproïque synthétique dérivant de l'action de l'alcoolate de sodium sur l'isobutylacétylacétate d'éthyle. La *semicarbazone de cet isocaproate d'acétol* fond à 70°-71° après cristallisation par refroidissement dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Trouvé : C = 52,26; H = 8,49.

Calculé pour C¹⁰H¹⁹O³N³ : C = 52,40; H = 8,29.

2° Pour N (substance = 0,2001; volume de gaz lu sur l'eau à 22° = 14^{cm},6 sous 761^{mm},5 à 21°):

Trouvé..... C = 69,84 H = 12,48 N = 8,21

Calculé pour C¹⁰H²¹ON.. C = 70,17 H = 12,30 N = 8,18⁽¹⁾

Nous avons essayé d'obtenir cette même amide par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le diisobutylacétate de méthyle. De même que sur le diisobutylmalonate de méthyle, l'ammoniaque n'a exercé aucune action sur cet éther, même après un long contact.

Il semble donc bien manifeste que cette réaction de l'ammoniaque sur les éthers méthyliques soit empêchée par la présence de nombreux groupes substitués, car les amides des acides normaux en C¹⁰ s'obtiennent assez facilement par le même procédé⁽²⁾.

(¹) MM. Perkin et Bentley (PERKIN et BENTLEY, *loc. cit.*) décrivent la diisobutylacétamide fondant à 120°-121°, point de fusion qui est très différent du nôtre (74-75).

D'autre part, Hoffmann fait remarquer (HOFFMANN, *D. ch. Ges.*, t. XVII, p. 1411) que l'amide de l'acide caproïque normal ou butylacétique fond à 100°, tandis que l'amide de l'acide isocaproïque ou isobutylacétique fond à 120°.

Il se peut que MM. Perkin et Bentley aient pris l'amide de l'acide monoisobutylacétique pour celle de l'acide diisobutylacétique, mais alors il y a lieu de s'étonner que dans le dosage d'azote (la seule analyse qu'ils aient effectuée d'ailleurs) ils trouvent un chiffre d'azote correspondant bien à la diisobutylacétamide (N = 8,40, Perkin et Bentley).

Pour vérifier ces résultats, nous avons préparé l'isobutylacétamide par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'isobutylacétate de méthyle (bout à 139°-145° à pression ordinaire).

Cette amide, après purification, se présente en fines paillettes nacrées fondant à 120°-121°. L'analyse a donné les résultats suivants :

Trouvé : C = 62,59; H = 11,13; N = 12,31.

Calculé pour C⁸H¹³ON : C = 62,61; H = 11,30; N = 12,17.

(²) Les éthers méthyliques des acides caproïque, heptylique et même isononylique réagissent sur l'ammoniaque pour donner les amides correspondantes.

II. — *Bromodiisobutylacétate d'éthyle.*

Si, au lieu de traiter par l'ammoniac le chlorure d'acide précédemment décrit, on le traite directement par le brome, on obtient le *chlorure d'acide bromé*



qui, versé peu à peu dans un grand excès d'alcool (4 ou 5 fois la quantité théorique), se transforme immédiatement et intégralement en *bromodiisobutylacétate d'éthyle*



éther qui, précipité par l'eau, lavé au carbonate de soude, puis de nouveau à l'eau, distille de 130° à 135° sous 14^{mm} (1).

Caractérisation de l'acide bromé. — Le chlorure d'acide bromé en solution étherée, traité à froid par le gaz ammoniac, donne la *bromodiisobutylacétamide* qui



est très soluble dans l'éther et assez soluble dans les dissolvants organiques. Cristallisée par évaporation de la ligroïne, elle fond à 77°-78°.

Analyse Él.

1° Pour C et H (substance = 0,1279; $\text{CO}^2 = 0,2262$; $\text{H}^2\text{O} = 0,0947$);

2° Pour Br (substance = 0,1745; poids AgBr = 0,1322):

Trouvé..... C = 48,23 H = 8,22 Br = 32,23

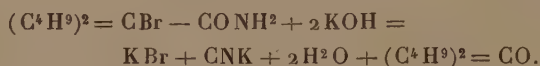
Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{ONBr}$.. C = 48 H = 8 Br = 32

(1) Nous verrons plus loin (p. 49) que nous nous sommes servie de cet éther comme de matière première en vue de différentes condensations.

Décomposition de l'amide bromée par la potasse. — Nous avons eu l'idée d'appliquer à l'amide précédente une réaction de MM. C. Mannich et F. Zernik ⁽¹⁾, réaction qui a été étudiée et généralisée à peu près à la même époque par M. Mossler ⁽²⁾.

On sait que ces auteurs ont montré qu'en faisant chauffer pendant 5 ou 6 heures au bain-marie une amide bromée disubstituée (en l'espèce la bromodiéthylacétamide) avec de la potasse aqueuse à 40 pour 100 ou avec de la potasse alcoolique à 20 pour 100, on transformait cette amide en cétone.

En répétant cette dernière expérience avec la bromodiisobutylacétamide, nous avons obtenu l'*α*-diisobutylcétone ou 2.6-diméthylheptanone-4



Cette cétone, entraînée d'abord par la vapeur d'eau, est ensuite extraite à l'éther. Après évaporation du dissolvant, le résidu de la solution éthérée est distillé dans le vide et fournit un liquide incolore d'odeur très forte, bouillant à 72°-73° sous 20^{mm} et dont la composition centésimale répond à celle d'une cétone en C⁹H¹⁸O.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1440; CO² = 0,4030; H²O = 0,1643):

Trouvé.....	C = 76,32	H = 12,68
Calculé pour C ⁹ H ¹⁸ O.....	C = 76,05	H = 12,67

Nous avons reconnu, en en faisant sa *semicarbazone* qui fond à 117°, que cette cétone n'est autre que la

(1) MANNICH et ZERNICH, *Centr. Blatt.*, 1908, p. 1831.

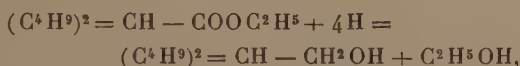
(2) MOSSLER, *Monatshefte für Chemie*, t. XXIX, p. 76.

diisobutylcétone préparée synthétiquement d'autre part, et que nous avons déjà rencontrée dans la décomposition par le sodium à 140° du diisobutylacétonitrile (*cf.* 2^e Partie, p. 22).

III. — *Réduction du diisobutylacétate d'éthyle au moyen du sodium et de l'alcool.*

MM. Bouveault et Blanc ont donné il y a quelques années ⁽¹⁾ une méthode générale permettant de transformer les éthers-sels en alcools, par réduction de ces éthers au moyen du sodium et de l'alcool.

Nous avons appliqué cette méthode au diisobutylacétate d'éthyle et nous avons pu obtenir ainsi à l'état pur l'*alcool diisobutyléthylique*



qui avait déjà été obtenu mélangé à d'autres produits par MM. Bouveault et Blanc ⁽²⁾ dans leur réduction du diisobutylmalonate d'éthyle, réduction dont nous reparlerons plus loin.

Pour réduire le diisobutylacétate, nous avons dissous cet éther dans 8 fois son poids d'alcool absolu, et, à l'aide d'un tube à brome, nous avons fait tomber cette solution sur des morceaux de sodium placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. (La quantité de sodium est 1 $\frac{1}{2}$ fois la quantité théorique.)

Quand toute la solution fut ajoutée, nous avons achevé la destruction du sodium en chauffant quelque temps la masse au bain de chlorure de calcium. Après la dispa-

⁽¹⁾ BOUVEAULT et BLANC, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1677; *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 669.

⁽²⁾ BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 1205.

rition complète du sodium, nous avons chassé l'alcool ordinaire par distillation, puis, après refroidissement, extrait à l'oxyde d'éthyle et distillé dans le vide l'alcool diisobutyléthylique formé qui bout à 101° - 103° sous 17^{mm} , $d_4^0 = 0,846$.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = $0,1521$; $\text{CO}^2 = 0,4222$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1886$):

Trouvé.	C = 75,70	H = 13,80
Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}$...	C = 75,95	H = 13,92

Quant à la partie alcaline de la réduction, acidifiée et extraite à l'éther, elle fournit quelques grammes d'acide diisobutylacétique.

Traité par l'acide pyruvique, l'alcool diisobutyléthylique donne le *pyruvate* correspondant qui bout de 135° - 140° sous 21^{mm} ⁽¹⁾. Au contact de la semicarbazide en solution hydroalcoolique, ce pyruvate donne immédiatement une *semicarbazone* se déposant de la benzine en poudre blanche fondant à 159° - 160° .

Analyse.

1° Pour C et H (substance = $0,1744$; $\text{CO}^2 = 0,3743$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1504$);

2° Pour N (substance = $0,1548$; volume du gaz lu sur l'eau à $22^{\circ} = 20^{\text{cm}}, 4$ sous 760^{mm}):

Trouvé.	C = 58,67	H = 9,58	N = 14,81
Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{27}\text{O}^3\text{N}^3$...	C = 58,95	H = 9,47	N = 14,74

En solution dans la ligroïne, ce même alcool traité par l'isocyanate de phényle fournit la *phényluréthane* corres-

⁽¹⁾ BOUVEAULT, *Caractérisation des alcools par les semicarbazones de leurs pyruvates* (*Comptes rendus*, t. 138, 1904, p. 985.)

pendante. Soluble à froid dans tous les dissolvants organiques, elle cristallise par évaporation de l'éther de pétrole en fines aiguilles fondant à 54°,55.

Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,2259; CO_2 = 0,6070 H_2O = 0,1968);

2° Pour N (substance = 0,2200; volume du gaz lu sur l'eau à 18° = 10^{cm}, 2 sous 754^{mm},5):

Trouvé.....	C = 73,36	H = 9,68	N = 5,28
Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{27}\text{O}^2\text{N}..$	C = 73,64	H = 9,74	N = 5,05

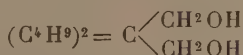
Comme nous le reverrons plus en détail, l'alcool diisobutyléthylique soumis à l'action catalytique du cuivre réduit (procédé Sabatier-Senderens) est transformé en l'aldéhyde correspondante qui nous servira de matière première pour une réaction spéciale.

CHAPITRE III.

RÉDUCTION DU DIISOBUTYLMALONATE D'ÉTHYLE.

I. — *Premier mode de formation de l'acide diisobutyl-β-oxypropionique.*

Nous avons rappelé ci-dessus qu'en soumettant le diisobutylmalonate d'éthyle à l'action du sodium et de l'alcool MM. Bouveault et Blanc (1) avaient déjà obtenu l'alcool diisobutyléthylique à côté d'autres produits qu'ils crurent n'être que du glycol correspondant ou diisobutyl-triméthylène glycol



et de l'acide diisobutylacétique.

(1) BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 1205.

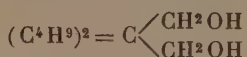
Nous avons répété les expériences de ces auteurs et examiné de plus près tous les produits formés dans la réaction qui fut conduite dans les conditions exposées à propos de la réduction du diisobutylacétate d'éthyle.

Après la disparition du sodium, l'alcool fut entraîné par la vapeur d'eau et la solution alcaline contenue dans le ballon agitée plusieurs fois à l'oxyde d'éthyle pour dissoudre les portions neutres.

Portions neutres. — Après évaporation de l'oxyde d'éthyle au bain-marie, le résidu de la solution éthérée fut distillé dans le vide. Pour 90^g d'éther malonique soumis à la réduction, nous avons obtenu :

1^o 12^g d'une portion passant de 100° à 105° sous 17^{mm} et constituée par l'alcool *diisobutyléthylique*, identique à celui résultant de la réduction du diisobutylacétate d'éthyle;

2^o 6^g à 8^g d'une portion passant de 150° à 155° sous 15^{mm} et qui se solidifie immédiatement. Par cristallisation dans la benzine et la ligroïne (60°-80°), ce produit se dépose en fines aiguilles fondant à 75°-76° et répondant à la composition centésimale du diisobutyltriméthylèneglycol



Analyse.

Pour C et H (substance = 0,2085 ; CO² = 0,5383 ; H²O = 0,2464) :

Trouvé..... C = 70,47 H = 13,03

Calculé pour C¹⁴H²⁴O²... C = 70,21 H = 12,77

La formation de ce même composé avait déjà été signalée par MM. Bouveault et Blanc ⁽¹⁾. Mais ces au-

(1) BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 1206.

teurs, qui l'ont sans doute obtenu moins pur que nous, l'ont décrit comme étant un liquide visqueux, bouillant à 155°-160° sous 20^{mm}.

Comme on le voit, étant donné le peu de glycol obtenu, la réduction complète du diisobutylmalonate d'éthyle n'a lieu que partiellement et la portion principale reste en solution dans la lessive de soude. Mais cette portion, soluble dans les alcalis, régénérée par acidification de la liqueur aqueuse, n'est pas entièrement constituée, comme l'avaient cru MM. Bouveault et Blanc, par de l'acide diisobutylacétique bouillant à 165° sous 20^{mm}.

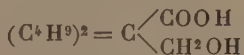
La distillation de cette portion fournit en effet :

1° 30^g d'acide diisobutylacétique passant de 131° à 132° sous 12^{mm};

2° 10^g d'un liquide visqueux, bouillant de 173° à 176° sous 12^{mm}.

Analysé insuffisamment pur, nous n'avons pu établir immédiatement la constitution de ce dernier produit. Mais, en l'abandonnant à l'air, il n'a pas tardé à cristalliser, et, après purification par évaporation d'un mélange d'éther et de ligroïne, il nous a fourni de beaux cristaux fondant à 83°-84°.

L'analyse admet la composition centésimale C¹¹H²²O³ qui correspond à celle de l'acide *diisobutyl-β-oxypropionique* ou *diisobutylhydracylique*



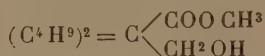
Analyse.

Pour C et H (substance = 0,1635; CO² = 0,3902; H²O = 0,1588) :

Trouvé.....	C = 65,07	H = 10,79
Calculé pour C ¹¹ H ²² O ³ ...	C = 65,34	H = 10,89

Cet acide n'avait pas encore été décrit. Sa formation s'explique aisément par la réduction incomplète du diisobutylmalonate en même temps que saponification du groupement éther non réduit.

Traité par le sulfate de méthyle en présence de méthylate de sodium, il fournit l'éther *méthylique*



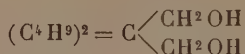
correspondant, bouillant de 121° à 123° sous 11^{mm} et de poids spécifique $d_0^4 = 0,973$.

Analyse.

Pour C et H (substance = 0,2467; $\text{CO}^2 = 0,6038$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2510$):

Trouvé.....	C = 66,75	H = 11,28
Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{O}^3$...	C = 66,66	H = 11,11

La constitution de cet éther, et par suite celle de son acide, se trouve établie par ce fait que, réduit par l'alcool et le sodium suivant la méthode de MM. Bouveault et Blanc, le diisobutyl- β -oxypropionate de méthyle fournit le glycol



fondant à 75° - 76° dont nous avons déjà parlé ci-dessus.

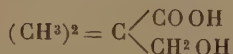
Nous allons, d'ailleurs, voir que nous avons pu obtenir le même acide-alcool par un procédé tout à fait différent.

II. — Autre mode d'obtention du diisobutyl- β -oxypropionate d'éthyle.

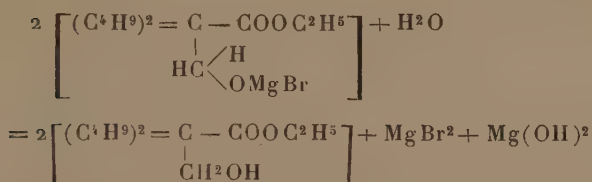
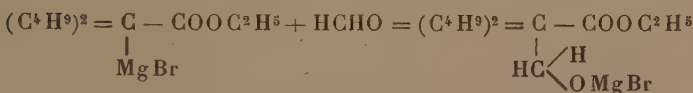
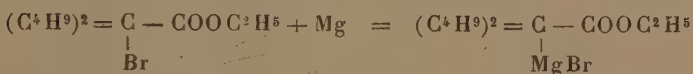
MM. Blaise et Marcilly ont montré ⁽¹⁾ qu'en condensant le bromoisobutyrate d'éthyle avec le trioxyméthylène

(1) BLAISE et MARCILLY, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. III.

en présence du zinc, on obtient l'oxyacide primaire correspondant



Remplaçant dans les expériences précédentes le bromoisobutyrate d'éthyle par le bromodiisobutylacétate que nous avons préparé précédemment (2^e Partie, Chap. II, p. 41), le processus de la réaction pouvait être représenté ainsi :



Bien que nous nous soyons exactement placée dans les mêmes conditions que les auteurs cités, nous n'avons pu amorcer la réaction et, par suite, obtenir l'oxyacide cherché.

Nous avons alors repris cette préparation en la modifiant de la façon suivante :

Dans un ballon contenant de l'amalgame de magnésium⁽¹⁾ préparé auparavant, on verse, à l'aide d'un tube

(1) Cet amalgame se prépare en chauffant à feu nu dans un ballon bien sec la quantité de magnésium nécessaire avec quinze fois son poids de mercure. La combinaison est presque immédiate. L'amalgame formé se dépose sur la paroi du ballon en un miroir brillant; on laisse refroidir et l'amalgame est prêt à employer (MEUNIER, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 294).

à brome, le bromodiisobutylacétate d'éthyle dissous dans l'éther anhydre et saturé, au préalable, de trioxyméthylène. On amorce la réaction avec un cristal d'iode et l'on ajoute, par petites portions, l'éther bromé au fur et à mesure que la réaction se calme. Quand tout est ajouté, on chauffe au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, pendant 2 ou 3 heures. Après refroidissement, on traite par l'eau, en évitant tout échauffement, puis par l'acide chlorhydrique, et l'on extrait à l'oxyde d'éthyle. La solution étherée, lavée, est distillée dans le vide; on obtient finalement après deux rectifications :

1° 6^g de diisobutylacétate d'éthyle bouillant de 93° à 97° sous 15^{mm} et provenant de la réduction de l'éther bromé;

2° 18^g de portion passant de 133° à 135° sous 15^{mm} et constituant la majeure partie de la réaction;

3° Un produit passant de 193° à 194° sous 15^{mm} et cristallisant immédiatement.

La seconde portion qui passe de 133° à 135° sous 15^{mm} devait, d'après son point d'ébullition que nous connaissons par les expériences antérieures (voir p. 48), correspondre au *diisobutyl-β-oxypropionate d'éthyle*, mais elle était nécessairement impure et souillée d'éther bromé inaltéré, dont le point d'ébullition est extrêmement voisin, sinon identique (éther bromé 130°-135° sous 14^{mm}). Aussi, pour la caractériser, l'avons-nous soumise à la réduction par l'alcool et le sodium, opération qui devait nous amener et qui nous amena en fait au diisobutyltriméthylèneglycol



fondant à 75°-76°, que nous avons déjà obtenu plus haut.

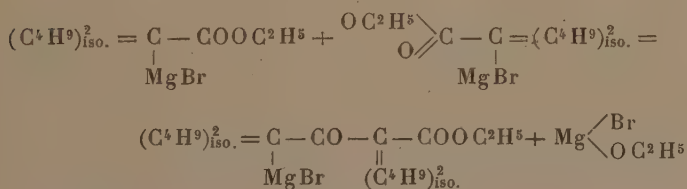
Donc, à condition de réaliser la condensation du bromodiisobutylacétate avec l'aldéhyde formique, non pas à l'aide du zinc seul, comme l'avaient fait MM. Blaise et

Marcilly, mais à l'aide d'amalgame de magnésium, il y a bien formation de l'éther-alcool correspondant, ainsi que l'avaient constaté ces auteurs dans des cas analogues.

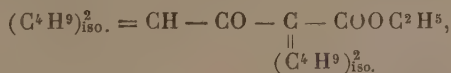
Quant à la dernière portion qui bout de 193° à 194° sous 15^{mm}, et qui se solidifie, dissoute dans l'éther de pétrole (30°-40°), dans lequel elle est assez soluble, elle donne, par évaporation du dissolvant, de beaux cristaux en forme de losanges, fondant à 59°-60°.

Les idées qu'avaient émises MM. Blaise et Marcilly nous ont permis d'établir la constitution de ce composé. On sait, en effet, que ces auteurs admettent que dans l'action du bromoisobutyrate d'éthyle sur le trioxyméthylène en présence du zinc, il se forme un éther β-cétonique. MM. Blaise et Marcilly n'ont pas réussi à isoler cet éther lui-même, mais ils ont pu caractériser par sa semicarbazone la cétone résultant vraisemblablement de la décomposition de l'éther β-cétonique présumé, qui proviendrait lui-même de la condensation de 2^{mol} de dérivé organo-métallique.

En appliquant le même processus au cas qui nous concerne, nous avons les équations



et finalement, après traitement par l'eau,



ce qui ferait du composé que nous avons obtenu le
 2.2.4.4-tétraisobutylacétylacétate d'éthyle.

En effet, les données analytiques correspondent à la composition de l'éther :

Trouvé.....	C = 74,43	H = 11,42
Trouvé.....	C = 74,51	H = 11,51
Calculé pour C ²² H ⁴² O ³ ...	C = 74,58	H = 11,86

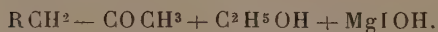
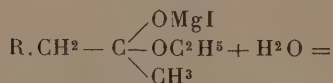
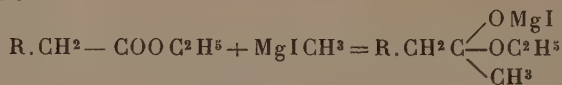
Malheureusement, malgré notre grand désir de mettre en évidence la fonction β -cétonique par une réaction simple, nous n'avons jamais pu saponifier cet éther, ni par la potasse aqueuse, ni par la potasse alcoolique, même à 150° en vase clos, ni par l'acide sulfurique concentré et chaud suivant le procédé qu'ont utilisé MM. Bouveault et Locquin ⁽¹⁾ pour obtenir un grand nombre d'acides β -cétoniques.

CHAPITRE IV.

CONDENSATION DU DIISOBUTYLACÉTATE D'ÉTHYLE ET DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM.

Formation du diisobutyl- α,α -diméthyl- β,β -éthanol- β .

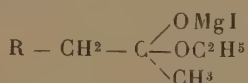
M. Grignard ⁽²⁾ a montré que lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthylmagnésium sur un éther-sel il y a formation soit d'une cétone, soit d'un alcool tertiaire, suivant que la réaction est plus ou moins complète. S'il y a formation de cétone, le mécanisme de la réaction peut s'exprimer ainsi :



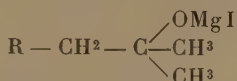
⁽¹⁾ BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 1254.

⁽²⁾ GRIGNARD, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1322.

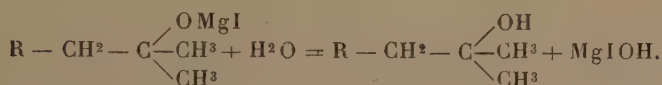
Au contraire, s'il y a formation d'alcool tertiaire, on peut admettre que le composé



réagit lui-même sur l'iodure de méthylmagnésium en donnant



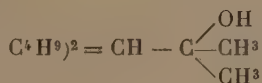
qui, avec l'eau, se décompose suivant l'équation



En appliquant la réaction de M. Grignard au diisobutylacétate d'éthyle, on pouvait donc obtenir soit la diisobutylpropanone



soit l'alcool tertiaire

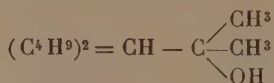


Nous avons conduit l'expérience de la manière suivante : Dans un ballon bien sec muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube à brome, nous avons placé 12^g de magnésium sur lesquels nous avons versé peu à peu l'iodure de méthyle en quantité calculée pour faire l'alcool tertiaire cherché. Le diisobutylacétate dissous dans l'éther anhydre tombant peu à peu sur le dérivé organomagnésien formé au préalable provoque une continuelle ébullition du mélange. Quand tout fut ajouté, nous avons chauffé quelques instants au bain-marie pour terminer la réaction.

Après refroidissement, le composé magnésien fut décomposé par l'eau glacée pour éviter tout échauffement, et la magnésie formée fut dissoute par l'acide acétique. La solution étherée fut alors lavée au chlorure d'ammonium, au carbonate de potasse, puis à l'eau. L'oxyde d'éthyle ayant été chassé au bain-marie, le résidu fut traité par la potasse alcoolique pour saponifier le diisobutylacétate qui pouvait rester inaltéré. Après la saponification, l'alcool fut chassé au bain de sel, la masse additionnée d'eau et agitée à l'oxyde d'éthyle qui dissout la portion neutre, tandis que la portion acide reste en solution dans l'eau alcaline.

Cette portion acide est d'ailleurs négligeable, car en partant de 23^g d'éther on a obtenu 21^g d'un produit neutre bouillant intégralement de 93° à 94° sous 7^{mm}.

Ce produit ne réagissant ni sur la semicarbazide, ni sur l'hydroxylamine, la condensation a donc été plus loin pour donner vraisemblablement lieu à la formation de l'alcool tertiaire



ou *diméthyl-β.β-diisobutyl-α.α-éthanol-β* ou encore *diisobutométhyl diméthylcarbinol*.

L'analyse concorde en effet avec la composition centésimale de ce produit.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1160; CO² = 0,3281; H²O = 0,1453) :

Trouvé.....	C = 77,15	H = 13,92
Calculé pour C ¹² H ²⁶ O....	C = 77,42	H = 13,98

D'autre part la fonction alcoolique tertiaire est mise en évidence par les deux expériences suivantes ;

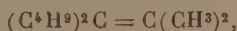
Action de l'acide pyruvique. — Quelques grammes de cet alcool ont été chauffés avec de l'acide pyruvique au bain d'huile à 110°-120° pendant 6 ou 7 heures.

Après refroidissement, le produit obtenu a été traité par le carbonate de potassium pour enlever l'acide pyruvique inaltéré, et la portion neutre distillée bout à 65° sous 10^{mm}.

Ce point d'ébullition très bas ne correspond pas au pyruvate de l'alcool, mais à celui d'un hydrocarbure, et, en effet, ce produit distille sans décomposition sur le sodium.

Cet hydrocarbure n'est pas saturé, car il fixe très énergiquement le brome à froid et sans dégagement d'acide bromhydrique.

La déshydratation des alcools tertiaires sous l'influence de l'acide pyruvique étant un fait bien établi par M. Bouveault (¹), le carbure doit évidemment être le *diisobutyl- α . α -diméthyl- β . β -éthylène*



ce que confirme d'ailleurs l'analyse.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1322; CO² = 0,4149; H²O = 0,1701) :

Trouvé.....	C = 85,59	H = 14,30
Calculé pour C ¹² H ²⁴	C = 85,71	H = 14,28

Action de l'isocyanate de phényle. — Le β . β -diméthyl- α . α -diisobutyléthanol- β traité par l'isocyanate de phényle dilué dans la ligroïne ne s'y combine pas. Après quelques jours de contact, il y a formation de cristaux de diphénylurée fondant à 240° et du même hydrocarbure

(¹) BOUVEAULT, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 985.

non saturé que nous avait déjà donné l'action de l'acide pyruvique.

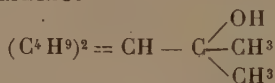
L'isocyanate de phényle a donc ici simplement joué le rôle de déshydratant sur cette molécule qui semble perdre de l'eau avec une extrême facilité.

CHAPITRE V.

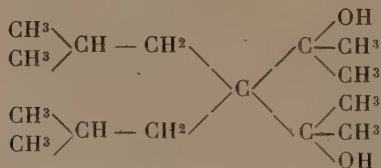
CONDENSATION DU DIISOBUTYLMALONATE D'ÉTHYLE ET DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM.

Formation de l' α -diisobutylpropanone.

L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le diisobutylacétate d'éthyle nous ayant conduite, comme nous l'avons exposé dans le Chapitre précédent, au diisobuto-méthyl-diméthylcarbinol



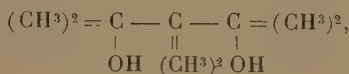
il était indiqué de répéter la même expérience sur le diisobutylmalonate d'éthyle qui pouvait alors nous donner le glycol bitertiaire correspondant :



intéressant par son squelette aussi ramifié que possible. Cet espoir était d'autant plus justifié qu'il a été récemment M. Slavianof ⁽¹⁾ a obtenu l'hexaméthyltriméthylène-

(¹) SLAVIANOF, *Journ. Soc. phys. chim. r.*, t. XXXIX, 1907, p. 140, ou Extr. *Bull. Soc. chim.*, 1908, p. 1602,

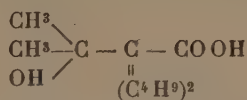
glycol



en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur le diméthylmalonate d'éthyle.

Nous avons conduit l'expérience de la même manière qu'avec le diisobutylacétate d'éthyle, et, après le traitement par l'eau, nous avons séparé par extraction à l'éther la portion neutre de la portion acide qui reste en solution dans la lessive alcaline. En acidifiant cette dernière par l'acide chlorhydrique, on la met en liberté, et il n'y a plus qu'à l'extraire à l'oxyde d'éthyle et à la distiller.

En partant de 27^g de diisobutylmalonate d'éthyle, traités en plusieurs opérations, la distillation dans le vide du produit recueilli permet d'extraire d'abord 7^g à 8^g d'acide diisobutylacétique (caractérisé par son amide fondant à 74°-75° qu'on obtient par l'action du gaz ammoniac sur le chlorure d'acide correspondant). Ensuite vient une moins grande quantité d'un produit visqueux passant de 155° à 160° sous 15^{mm} et possédant la composition centésimale d'un acide en C¹³H²⁶O³, et que nous croyons être l'acide *β-oxy-ββ-diméthyl-αα-diisobutylpropionique*



La formation de cet acide peut en effet s'expliquer par condensation de l'iodure de méthylmagnésium sur un groupement CO²C²H⁵ de l'éther malonique, l'autre groupement CO²C²H⁵ étant saponifié.

En raison de la petite quantité dont nous disposions, nous n'avons pas cherché à l'avoir pur pour l'analyse et nous l'avons caractérisé directement par la *semicarbazone* de son éther acétolique, suivant le procédé que nous

avons déjà appliqué à la caractérisation de l'acide diisobutylacétique (*cf.* p. 38).

Nous avons ainsi obtenu une semicarbazone insoluble dans l'éther de pétrole et dans l'éther assez soluble dans l'alcool à chaud et qui se dépose d'un mélange de ligroïne et d'alcool en fines paillettes fondant à 91° - 92° .

Analyse.

Pour C et H (substance = 0,1518; $\text{CO}^2 = 0,3309$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1366$):

Trouvé.....	C = 59,45	H = 9,99
Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{33}\text{O}^4\text{N}^3$..	C = 59,48	H = 9,63

Portion neutre. — Cette portion distillée dans le vide comprenait :

- 1^o 8^g d'un composé bouillant de 80° à 90° sous 15^{mm} ;
- 2^o 2^g à 3^g d'un composé intermédiaire bouillant de 120° à 160° sous 15^{mm} ;
- 3^o 5^g à 6^g de portions supérieures bouillant sans point fixe de 170° à 210° sous 15^{mm} .

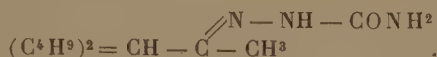
L'hexaméthyltriméthylèneglycol de M. Slavianof, bouillant à 118° sous 11^{mm} ; le glycol bitertiaire que nous cherchions, ou diisobutyltétraméthyltriméthylèneglycol, qui est un homologue supérieur du précédent, ne pouvait évidemment se trouver que dans les dernières portions de la distillation; mais c'est en vain que nous avons cryoscopé et analysé celles-ci pour l'y découvrir. Il semble donc ne pas s'être formé en quantité appréciable.

En revanche, la première portion redistillée séparément nous a fourni, de 82° à 84° sous 12^{mm} , un produit à odeur fraîche se combinant à la semicarbazide et à l'hydroxylamine et dont la semicarbazone et l'oxime correspondent à celles d'une acétone en $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}$, en l'espèce l'*α-diisobutylpropanone*



que nous avons d'ailleurs régénérée de son oxime et dont nous avons vérifié synthétiquement l'identité comme nous le verrons plus loin (p. 61).

Semicarbazone :



— On l'obtient en traitant la cétone précédente par la semicarbazide en solution hydroalcoolique et on la précipite par addition d'eau. Cette semicarbazone se dépose bien cristallisée d'un mélange de ligroïne et d'éther et fond à 138°-139°.

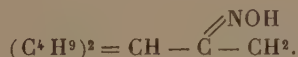
Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,1325; CO² = 0,3080; H²O = 0,1353);

2° Pour N (substance = 0,1124; volume du gaz lu sur l'eau à 23° = 18^{cm},9 sous 755^{mm}) :

Trouvé.....	C = 63,40	H = 11,34	N = 18,67
Calculé pour C ¹² H ²⁶ ON ³ ..	C = 63,44	H = 11,01	N = 18,50

Oxime :



Préparée par le procédé Crismer, l'oxime constitue un liquide visqueux, incolore, bouillant de 123° à 126° sous 10^{mm}.

Analyse Él.

1° Pour C et H (substance = 0,1337; CO² = 0,3505; H²O = 0,1540);

2° Pour N (substance = 0,2010; volume du gaz lu sur l'eau à 24° = 13^{cm},3 sous 755^{mm},8) :

Trouvé.....	C = 71,39	H = 12,80	N = 7,33
Calculé pour C ¹¹ H ²³ ON.	C = 71,35	H = 12,43	N = 7,57

En la chauffant pendant 2 ou 3 heures au réfrigérant à reflux avec de l'acide sulfurique à 20 pour 100 cette oxime est décomposée, et l' $\alpha\alpha$ -diisobutylpropanone régénérée entraînée par la vapeur d'eau est ensuite extraite à l'éther. Ainsi purifiée, cette cétone bout de 83° à 84° sous 11^{mm} et possède une odeur assez fraîche. Son poids spécifique est $d_0^4 = 0,839$.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1312; $\text{CO}^2 = 0,3736$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1536$) :

Trouvé.....	C = 77,66	H = 13,01
Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{O}$	C = 77,6	H = 12,90

Nous avons déterminé son poids moléculaire par cryoscopie effectuée dans la benzine à l'aide d'un thermomètre au $\frac{1}{100}$ (1).

Nous avons obtenu :

- 1° Pour P = 28,258; $p = 0,7033$; $t_1 - t = 0^{\circ},70$.. PM = 174,2
 2° Pour P = 28,258; $p = 1,4341$; $t_1 - t = 1^{\circ},43$.. PM = 173,5

alors que la théorie exige 170 pour l' $\alpha\alpha$ -diisobutylpropanone.

Bien que la formation de l' $\alpha\alpha$ -diisobutylpropanone puisse aisément s'expliquer par décomposition du diisobutylmalonate au contact même du dérivé magnésien et la condensation incomplète du produit de décomposition avec l'iodure de méthylmagnésium, nous avons tenu à vérifier l'identité de la cétone obtenue en préparant synthétiquement de différentes manières l' $\alpha\alpha$ -diisobutylpropanone.

(1) Pour la détermination du poids moléculaire, voir p. 15.

CHAPITRE VI.

SYNTHÈSES DE L' α -DIISOBUTYLPROPANONE.

Nous sommes parvenue à la synthèse de l' α -diisobutylpropanone par plusieurs procédés dont aucun n'avait été employé avant nous dans ce cas précis :

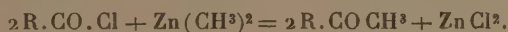
1^o Par l'action du zinc méthyle sur le chlorure de l'acide diisobutylacétique;

2^o Par condensation de l'aldéhyde diisobutylacétique et de l'iodure de méthylmagnésium;

3^o Par condensation du diisobutylacétonitrile avec le même dérivé organomagnésien.

1. *Procédé de synthèse de l' α -diisobutylpropanone* : par le zinc méthyle et le chlorure de l'acide diisobutylacétique.

M. Pawlow (¹) a démontré que les composés organométalliques du zinc réagissent sur les chlorures d'acide en donnant naissance à une cétone plus carbonée en même temps qu'il y a formation de chlorure de zinc :



Appliqué à la synthèse de l' α -diisobutylpropanone, ce procédé présente l'inconvénient d'exiger l'emploi du $\text{Zn(CH}_3\text{)}^2$ dont la préparation est longue et délicate et qui est d'un maniement difficile à cause de sa facile inflammabilité. On peut toutefois, en suivant le mode opératoire assez simple que nous allons décrire, obtenir ce composé organométallique sans employer l'appareil compliqué de M. Ipatiew (²).

(¹) PAWLOW, *Liebig's Annalen*, t. CLXXXVIII, 1877, p. 108, ou *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1877, p. 263.

(²) IPATIEW, *Journ. für prak. Chemie*, t. LIII, 1896, p. 270.

Préparation du zinc méthyle. — Théoriquement il suffit de faire réagir l'iodure de méthyle sur le couple zinc-cuivre.

Le zinc et le cuivre, soigneusement lavés à l'éther pour les débarrasser des matières grasses et préalablement desséchés à l'étuve, sont mélangés intimement et chauffés assez fortement. On est averti de la formation du couple par le changement d'aspect de la masse; lorsque celle-ci forme une poudre noirâtre, l'opération est terminée.

Le ballon contenant le couple zinc-cuivre est fermé par un bouchon percé de trois trous: l'un laisse passer un réfrigérant à reflux; le deuxième un entonnoir à brome et le troisième un tube servant à amener le gaz carbonique. On remplit l'appareil d'anhydride carbonique et on verse ensuite peu à peu l'iodure de méthyle. Quand tout cet iodure est ajouté, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne distille plus d'iodure de méthyle. Après ce chauffage, qui dure quelquefois 2 jours, l'appareil étant toujours rempli d'anhydride carbonique, on adapte un réfrigérant descendant pour distiller le zinc méthyle. Ce dernier ne se forme que par décomposition du composé mixte ZnICH_3 ; on chauffe le ballon au bain d'huile et le produit qui distille est recueilli dans un matras rempli d'anhydride carbonique qu'on scelle ensuite et qui sert de réservoir prêt à être ouvert en cas de besoin.

Comme nous voulions faire réagir immédiatement le dérivé méthylé du zinc sur le chlorure d'acide en question, nous avons évité le transvasement de ce composé inflammable en envoyant directement, au fur et à mesure de sa formation, le zinc méthyle dans un matras rempli d'anhydride carbonique et contenant le chlorure de l'acide diisobutylacétique dissous dans l'éther anhydre.

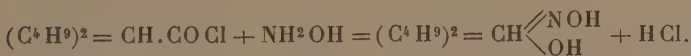
Pour 20^g de $(\text{C}^4\text{H}^9)^2 - \text{CHCOCl}$ dissous dans 60^g d'éther anhydre il faut 5^g de zinc méthyle.

Au bout de quelques jours il y a formation de chlorure

de zinc, d'oxyde de zinc et de $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. On traite alors avec précaution la solution étherée par l'eau; au contact de l'eau, il y a un dégagement gazeux avec formation d'oxyde de zinc, ce qui semble bien indiquer soit la présence de $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, soit du zinc méthyle inaltéré; on acidule alors par l'acide chlorhydrique jusqu'à la disparition complète de l'oxyde de zinc et l'on décante la solution étherée. Celle-ci, lavée plusieurs fois à la soude, puis à l'eau, contient, après distillation, de l'oxyde d'éthyle au bain-marie, 20^g de produit neutre.

Ce produit, sans être distillé, a été traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'oxyde de zinc (*procédé Crismer*). Après ce traitement le produit fut précipité par l'eau, lavé à l'ammoniaque et au carbonate de soude. Ces derniers réactifs enlèvent des traces d'un composé acide cristallisé qui, régénéré par acidification de sa solution alcaline, est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais peu soluble dans la ligroïne d'où il se dépose en lamelles fondant à 120°-121°.

Ce composé acide provient vraisemblablement de l'action de l'hydroxylamine sur le chlorure d'acide $(\text{C}^4\text{H}^9)^2 = \text{CH} - \text{COCl}$ non décomposé, car son analyse correspond à celle d'un acide hydroxamique :



Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,1080; $\text{CO}^2 = 0,2533$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1115$);

2° Pour N (substance = 0,1122; volume du gaz lu à 24° sur l'eau = 7^{cm},6 sous 761^{mm},5) :

Trouvé.....	C = 63,96	H = 11,47	N = 7,54
Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{21}\text{O}_2\text{N}$..	C = 64,17	H = 11,23	N = 7,48

Étant donnée la très faible quantité du produit ainsi obtenu, nous ne nous y sommes pas arrêtée davantage.

Quant à la solution étherée du produit non soluble dans l'ammoniaque et le carbonate de soude, lavée à l'eau et distillée, elle comprend un produit bouillant de 85° à 90° sous 14^{mm} et un autre bouillant de 125° à 126° sous 14^{mm}.

La première portion 85°-90° sous 14^{mm} analysée correspond au diisobutylacétate de méthyle légèrement impur.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1051; CO² = 0,2701; H²O = 0,1138) :

Trouvé.....	C = 70,09	H = 12,03
Calculé pour C ¹¹ H ²² O ² ...	C = 70,96	H = 11,83

Quant à la deuxième portion 125°-126° sous 14^{mm}, c'est l'oxime de l' $\alpha\alpha$ -diisobutylpropanone que nous attendions. Décomposée par l'acide sulfurique à 20 pour 100, la cétone correspondante est régénérée. Ainsi purifiée, celle-ci bout à 82°-83° sous 15^{mm}.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1484; CO² = 0,3072; H²O = 0,1274) :

Trouvé.....	C = 77,3	H = 13,06
Calculé pour C ¹¹ H ²² O....	C = 77,6	H = 12,9

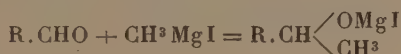
Traitée par la semicarbazide, cette cétone fournit une semicarbazone qui, après cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne, fond à 139°, c'est-à-dire au même point que la semicarbazone de la cétone C¹¹H²²O que nous avons obtenue antérieurement par condensation du diisobutylmalonate d'éthyle et de l'iodure de méthyl-

magnésium (*cf.* p. 58), cétone dont la constitution se trouve ainsi vérifiée synthétiquement une première fois déjà et que nous vérifierons encore par les expériences suivantes.

II. *Procédé de synthèse de l' α -diisobutylpropanone*: par oxydation de l'alcool secondaire correspondant.

L'aldéhyde diisobutylacétique, dont nous avons préparé une certaine quantité par l'action du cuivre réduit sur l'alcool diisobutyléthylique (*voir* p. 72), nous a fourni le moyen de réaliser une deuxième synthèse de l' α -diisobutylpropanone.

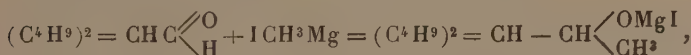
On sait en effet que M. Grignard (¹), en condensant les composés organomagnésiens avec les aldéhydes, put obtenir facilement des alcools secondaires dont la formation s'explique de la façon suivante :



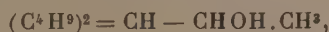
et



En répétant la réaction de M. Grignard avec l'aldéhyde diisobutylacétique et l'iodure de méthylmagnésium, nous devons obtenir, suivant la réaction générale



un composé qui, au contact de l'eau, se décomposerait en Mg IOH et en α -diisobutylpropanol- β



alcool inconnu jusqu'à présent.

Les choses se passèrent comme nous l'avions prévu, et

(¹) GRIGNARD, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1323.

la condensation de l'aldéhyde diisobutylacétique et de l'iodure de méthylmagnésium, réalisée suivant le procédé classique, nous a fourni avec un rendement de 85 pour 100 l'alcool cherché qui constitue un liquide incolore assez mobile bouillant à 105° sous 18^{mm} et de poids spécifique $d_4^4 = 0,844$.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1258; $\text{CO}^2 = 0,3525$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1581$) :

Trouvé.....	C = 76,43	H = 13,97
Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{24}\text{O}....$	C = 76,74	H = 13,95

Cet alcool secondaire chauffé au bain d'huile avec de l'acide pyruvique fournit le *pyruvate* correspondant qui distille de 125° à 130° sous 13^{mm} . Combiné à la semicarbazide en solution acétique, ce pyruvate donne une *semicarbazone* insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, peu soluble à froid dans l'alcool, mais très soluble à chaud et se déposant par évaporation de ce solvant en une poudre fine fondant à 128° - 129° .

Analyse.

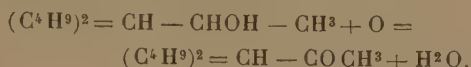
1° Pour C et H (substance = 0,1765; $\text{CO}^2 = 0,3880$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1562$);

2° Pour N (substance = 0,1448; volume du gaz lu sur l'eau à $18^{\circ} = 17^{\text{cm}},6$ sous 757^{mm}) :

Trouvé.....	C = 59,96	H = 9,83	N = 13,89
Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{29}\text{O}^3\text{N}^3$.	C = 60,20	H = 9,70	N = 14,05

Oxydation de l' α -diisobutylpropanol- β . — 10^g de cet alcool ont été oxydés par du bichromate de potassium en solution sulfurique. L'oxydation est assez vive; on la termine en chauffant au bain-marie pendant 1 heure en-

viron. La cétone formée, suivant l'équation



entraînée par la vapeur d'eau et extraite à l'éther, distille dans le vide à 86°-87° sous 18^{mm}. Sa semicarbazone pure fond à 138°-139° : constantes identiques à celles que nous avons déjà rencontrées et qui confirment le bien fondé de la constitution que nous attribuons à la cétone dérivant de la condensation du diisobutylmalonate d'éthyle avec l'iodure de méthylmagnésium.

III. *Procédé de synthèse de l'αα-diisobutylpropanone* : par condensation du diisobutylacétonitrile avec l'iodure de méthylmagnésium.

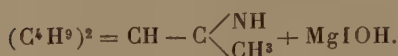
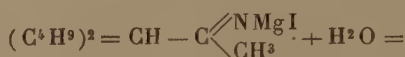
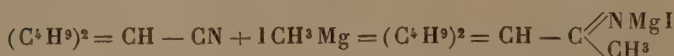
Les deux synthèses que nous venons de décrire étaient plus que suffisantes pour nous permettre d'établir l'identité de la diisobutylpropanone.

Néanmoins, comme nous nous trouvions en possession d'une certaine quantité de diisobutylacétonitrile résultant, comme nous l'avons vu précédemment, de la décomposition de l'acide diisobutylcyanacétique par la chaleur, nous en avons profité pour voir si l'iodure de méthylmagnésium réagirait sur le diisobutylacétonitrile, dont la fonction nitrile est, comme nous le savons, voilée aux réactifs ordinaires. Cette expérience nous a permis d'effectuer une troisième préparation synthétique de cette même cétone. On sait, en effet, que M. Blaise a montré ⁽¹⁾ que les dérivés organomagnésiens réagissent sur les nitriles en donnant un dérivé iminé qui, décomposé par les acides étendus, fournit un corps à fonction cétonique.

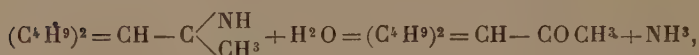
Ainsi, dans le cas qui nous occupe, le dérivé magnésien

(¹) BLAISE, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 39.

réagissant sur le diisobutylacétonitrile devait fournir le dérivé iminé suivant l'équation



Ce dérivé iminé au contact de l'eau devait donner



Nous avons effectué la réaction suivant les conditions prescrites par M. Blaise. Après le traitement ordinaire, lavage à l'ammoniaque et au carbonate de potasse, le produit neutre fut distillé dans le vide de 91° à 94° sous 20^{mm}, et traité directement par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'oxyde de zinc, afin d'obtenir l'oxime de l'acétone cherchée et de la purifier ainsi plus aisément. Après cette oximation, le produit fut repris par l'eau, extrait à l'éther et distillé dans le vide, ce qui fournit les fractions suivantes :

1° 3^g à 4^g passant de 90° à 120° sous 15^{mm};

2° 18^g à 20^g passant de 128° à 132° sous 15^{mm};

3° 2^g à 3^g de résidus sans point d'ébullition fixe.

La première portion 90°-120° sous 10^{mm} est constituée par du nitrile non condensé, vraisemblablement mélangé de cétone non oximée.

La deuxième portion 128°-132° sous 15^{mm} est l'oxime cherchée. En effet, décomposée par l'acide sulfurique à 20 pour 100, cette oxime fournit l' α -diisobutylpropa-none qui distille de 84° à 85° sous 16^{mm} et dont la semi-

carbazonne pure fond à 138° - 139° , comme nous l'avons constaté dans les cas précédents, ce qui apporte ainsi une troisième preuve à celles que nous avons déjà.

CHAPITRE VII.

OXYDATION DE L' α -DIISOBUTYLPROPANONE.

Les divers modes de synthèses de l' α -diisobutylpropanone que nous venons de décrire nous ayant permis de disposer d'une assez grande quantité de cette cétone, nous avons soumis cette dernière à des essais d'oxydation.

Cette oxydation offrait, en effet, un certain intérêt, car elle devait nous amener non seulement à la formation d'acide diisobutylpyruvique, mais elle nous permettait de vérifier si l'action de l'hypobromite de soude sur les cétones en $\text{CO} - \text{CH}^3$ s'effectuait encore sur des cétones très substituées, telles que l' α -diisobutylpropanone.

Nous avons employé successivement comme oxydants :

- 1° Le permanganate de potassium ;
- 2° L'hypobromite de soude.

I. Oxydation par le permanganate de potassium.

17^g de cétone ($\frac{4}{10}$ de molécule) sont mélangés à 31^g,6 de permanganate de potassium dissous dans un litre d'eau alcalinisée par 10^g de potasse, et le mélange est mis à la machine à agiter pendant 6 heures environ. Après l'oxydation, la cétone inaltérée est entraînée par la vapeur d'eau ; on en régénère 9^g. Quant à la solution alcaline débarrassée par essorage du bioxyde de manganèse, elle est concentrée et acidifiée. L'acide, mis en liberté, extrait à l'oxyde d'éthyle, est distillé dans le vide :

De 60° à 100° passent 2^g ou 3^g d'un acide volatil qui,

redistillé à la pression ordinaire, bout à 157° : c'est de l'acide isobutyrique, que nous avons caractérisé par son amide fondant à 101° - 102° ⁽¹⁾;

De 124° à 126° sous 14^{mm} distille un acide visqueux, qui reste liquide et dont l'analyse correspond à peu près à la composition centésimale $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^3$.

Analyse Él.

Pour C et H (substance = 0,1167; $\text{CO}^2 = 0,2799$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1052$) :

Trouvé.....	C = 65,41	H = 10,02
Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^3$...	C = 66	H = 10

Cet acide possède une fonction cétone, car il réagit avec la semicarbazide et avec l'hydroxylamine. La *semicarbazone*, faite en solution acétique, cristallise bien; insoluble dans l'eau, elle est très soluble à froid dans les alcools méthylique et éthylique; assez soluble dans l'éther, moins soluble dans la ligroïne, elle se dépose, par évaporation d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole, en une poudre très fine fondant à 165° - 166° .

Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,1498; $\text{CO}^2 = 0,3066$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1221$);

2° Pour N (substance = 0,1084; volume du gaz lu sur l'eau à $23^{\circ} = 16^{\text{cm}}$ sous 755^{mm} , 5) :

Trouvé.....	C = 55,82	H = 9,05	N = 16,40
Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{23}\text{O}^3\text{N}^3$.	C = 56,03	H = 8,95	N = 16,34

L'*oxime* s'obtient quand on traite l'acide par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de potasse.

(1) Nous avons obtenu cette amide par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'éther méthylique de cet acide.

L'oximido-acide ainsi formé ne se précipite pas par acidification, mais il s'extract facilement à l'éther. Très soluble dans l'éther et dans l'alcool à froid, il se dépose par évaporation de ce dernier solvant en lamelles transparentes de forme quadrangulaire et fond en se décomposant vers 159° - 160° :

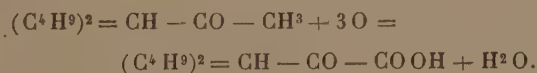
Analyse Él.

1° Pour C et H (substance = 0,1580; $\text{CO}^2 = 0,3543$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1403$);

2° Pour N (substance = 0,1472; volume du gaz lu sur l'eau à $21^{\circ} = 8^{\text{cm}}, 8$ sous 757^{mm}) :

Trouvé.....	C = 61,15	H = 9,87	N = 6,72
Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{21}\text{O}^3\text{N}$..	C = 61,39	H = 9,76	N = 6,51

Ces diverses réactions nous conduisent évidemment à conclure que l'acide formé dans l'oxydation manganique de la diisobutylpropanone n'est autre que l'acide diisobutylpyruvique $(\text{C}^4\text{H}^9)^2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{COOH}$ formé suivant l'équation à laquelle on pouvait s'attendre normalement :



II. *Oxydation par l'hypobromite de soude.* — On sait que, d'après une réaction dite *générale*, les cétones en $\text{CO} - \text{CH}^3$ sont, sous l'action de l'hypobromite, transformées en acide suivant l'équation



Il était donc intéressant de vérifier si l'hypobromite de soude réagirait sur l' $\alpha\alpha$ -diisobutylpropanone, cétone très substituée en α , comme sur toutes les cétones simples en $\text{CO} - \text{CH}^3$.

A cet effet, 10^g d' α -diisobutylpropanone furent agités pendant plusieurs jours avec la quantité correspondante d'hypobromite de soude (formé dans les proportions de 22^g de brome pour 200^g de soude). Après l'agitation, le produit non oxydé extrait à l'oxyde d'éthyle distille de 83° à 84° sous 15^{mm}, et l'on retrouve ainsi 9^g de cétone inaltérée.

Quant à la partie alcaline acidifiée par l'acide chlorhydrique, elle ne contient pas d'acide diisobutylacétique, comme on pouvait l'espérer d'après la réaction énoncée ci-dessus.

Nous pouvons donc conclure que l'hypobromite de soude en solution aqueuse ne réagit pas sur l' α -diisobutylpropanone comme sur presque toutes les cétones en COCH_3 .

Après avoir ainsi constaté l'influence de radicaux lourds et ramifiés, dans des molécules à fonction éther, à fonction nitrile, à fonction cétonique, etc., il était intéressant d'étudier quelle modification apporteraient dans une molécule à fonction aldéhydique ces mêmes substitutions. Aussi avons-nous préparé l'aldéhyde diisobutylacétique pour en étudier les propriétés.

CHAPITRE VIII.

DÉSHYDROGÉNATION DE L'ALCOOL DIISOBUTYLÉTHYLIQUE.

I. *Aldéhyde diisobutylacétique et ses dérivés.* — MM. Sabatier et Senderens⁽¹⁾ ont montré l'action catalytique qu'exerce le cuivre réduit à basse température sur les alcools primaires. Ils ont établi que les alcools, au contact du cuivre ainsi réduit et porté à une température

(¹) SABATIER et SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 738.

d'environ 250°, se décomposent en perdant de l'hydrogène



mais que le rendement est souvent diminué par la formation de réactions secondaires, et que, de plus, les alcools ne sont pas toujours complètement transformés.

En remplaçant le catalyseur horizontal des auteurs cités par un catalyseur vertical, où les vapeurs passent et repassent sur le cuivre catalysant, et en opérant, si l'aldéhyde a un point d'ébullition élevé, sous pression réduite, ce qui permet d'opérer à température moins élevée, M. Bouveault (1) est arrivé à une transformation à peu près intégrale dans la plus grande partie des cas.

Nous avons appliqué cette méthode à l'alcool diisobutyléthylique, que nous avons obtenu soit par réduction du diisobutylacétate, soit par réduction du diisobutylmalonate d'éthyle.

En opérant à la température de 210° à 215° et sous une pression réduite à 8^{cm} ou 9^{cm} de mercure, 40^g d'alcool donnèrent 25^g d'aldéhyde $(C^4H^9)^2 = CH - CHO$ et 12^g d'alcool inaltéré.

A température plus élevée (230°-240° et sous la même pression), 40^g d'alcool se transformèrent en 35^g d'aldéhyde.

Après plusieurs essais, nous avons reconnu que la réaction atteint son maximum pour cet alcool à la température de 230° à 240°.

Dans ces conditions, il ne reste au fond du ballon générateur qu'une très faible quantité d'un produit (10^g à 12^g environ) qui ne distille pas sur le catalyseur.

Distillé séparément dans le vide, ce composé s'est fractionné dans les proportions suivantes :

(1) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, 1908, p. 120.

1° 1^{er} ou 2^{es} d'alcool diisobutyléthylique inaltéré, bouillant vers 105° sous 20^{mm};

2° 1^{er} ou 2^{es} d'un mélange passant de 105° à 150° sous 20^{mm};

3° 10^{es} ou 12^{es} d'une portion passant de 160° à 170° sous 20^{mm}.

Analysé électriquement, ce dernier corps a la même composition centésimale que l'aldéhyde diisobutylacétique.

Pour C et H (substance = 0,1191; CO² = 0,3350; H²O = 0,1400):

Trouvé..... C = 76,71 H = 13,06

Calculé pour [(C⁴H⁹)² = CH — CHO]ⁿ.. C = 76,92 H = 12,82

Ce composé est évidemment une *paraldéhyde*



car, si l'acide sulfurique à 20 pour 100 et à chaud ne l'attaque pas, le chlorure ferrique anhydre, au contraire, la décompose. L'aldéhyde ainsi régénérée, entraînée par la vapeur d'eau, se combine à la semicarbazide en donnant une *semicarbazone* fondant à 139° et identique à la semicarbazone de l'aldéhyde diisobutylacétique sur laquelle nous allons revenir.

Pour déterminer la valeur de *n* dans



nous avons cherché le poids moléculaire par cryoscopie dans la benzine, à l'aide d'un thermomètre gradué au $\frac{1}{100}$, et nous avons trouvé (1) :

1° Pour P = 39,0239; *p* = 0,5693; *t*₁ — *t* = 0,22... PM = 324

2° Pour P = 39,0239; *p* = 0,9840; *t*₁ — *t* = 0,39... PM = 317

(1) La valeur de PM a été déterminée d'après la formule $PM = \frac{k \cdot p \cdot 100}{P(t_1 - t)}$ (voir p. 15).

Le poids moléculaire de l'aldéhyde diisobutylacétique étant 156

$$[(C^4H^9)^2 = CH - CHO]^n,$$

égalant 317, $n = 2$.

L'aldéhyde diisobutylacétique



est un liquide incolore assez mobile, d'odeur très forte, de poids spécifique $d_4^{20} = 0,825$ et qui distille dans le vide de 82° à 83° sous 18^{mm}.

Analyse Él.

Pour C et H (substance : 0,1546; $CO^2 = 0,4344$; $H^2O = 0,1818$) :

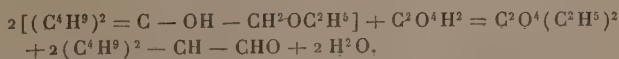
Trouvé.....	C = 76,63	H = 13,06
Calculé pour $C^{10}H^{20}O$	C = 76,92	H = 12,83

Traitée par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de potasse, elle fournit l'*oxime* correspondante $(C^4H^9)^2 = CH - CH = NOH$ qui bout de 125° à 126° sous 20^{mm}.

Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,1498; $CO^2 = 0,3885$; $H^2O = 0,1672$);

(1) Cette aldéhyde a déjà été obtenue par MM. Béhal et Sommelet, mais par un procédé tout différent (BÉHAL et SOMMELET, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 89). Ces auteurs ont montré qu'en traitant les mono-éthers oxydes d' α -glycols par l'acide oxalique, ils obtiennent les aldéhydes correspondantes. Ainsi, en traitant le diisobutyléthoxyméthylcarbinol par l'acide oxalique, ils obtinrent l'aldéhyde diisobutylacétique suivant la réaction



2° Pour N (substance = 0,2284; volume du gaz lu sur l'eau à 21° = 17^{cm}, 2 sous 757^{mm}) :

Trouvé..... C = 70,18 H = 12,40 N = 8,47

Calculé pour C¹⁰H²¹ON.. C = 70,17 H = 12,28 N = 8,18

Au contact de la semicarbazide en solution hydroalcoolique, l'aldéhyde diisobutylacétique fournit par refroidissement, après 1 heure de chauffage au bain-marie, une *semicarbazone* qui se présente sous forme de magnifiques aiguilles, très solubles dans l'alcool, mais insolubles dans la ligroïne, cristallisant bien dans un mélange de ces deux solvants et fondant à 139°-140°.

Analyse.

1° Pour C et H (substance = 0,2122; CO² = 0,4805; H²O = 0,2059);

2° Pour N (substance = 0,1484; volume du gaz lu sur l'eau à 21° = 26^{cm}, 2 sous 762^{mm}) :

Trouvé..... C = 61,75 H = 10,78 N = 19,74

Calculé pour C¹¹H²³ON³. C = 61,97 H = 10,80 N = 19,72

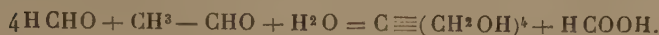
Comme après ces diverses caractérisations il nous restait encore une notable quantité d'aldéhyde diisobutylacétique pure, nous nous sommes servie de celle-ci comme de matière première pour certaines expériences, telles que sa condensation avec l'iodure de méthylmagnésium dont nous avons déjà parlé (p. 65) et sa condensation avec l'aldéhyde formique en présence de chaux.

II. *Action de l'aldéhyde formique sur l'aldéhyde diisobutylacétique en présence de la chaux.* — M. Tollens a reconnu (1) que l'action prolongée de l'al-

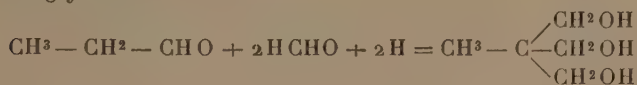
(1) TOLLENS, *D. ch. Ges.*, t. XXVII, p. 1087, ou *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, 1892, p. 609.

déhyde formique sur une aldéhyde grasse en présence de la baryte provoque la formation d'un composé cristallisé à fonction alcool résultant de la condensation des deux aldéhydes, et a indiqué le mode de production de ce composé.

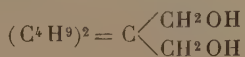
En condensant, par exemple, l'aldéhyde formique avec l'aldéhyde éthylique, MM. Tollens et Wigand ⁽¹⁾ ont obtenu la pentaérythrite



Plus tard, M. Hosaeus ⁽²⁾ a modifié la méthode de M. Tollens en activant la condensation par un léger chauffage au bain-marie. En condensant l'aldéhyde propylique avec l'aldéhyde formique, il a ainsi obtenu la pentaglycérine



Dans l'espoir de préparer en grande quantité le glycol



nous avons appliqué la méthode de MM. Tollens et Hosaeus à l'aldéhyde diisobutylacétique, et nous avons condensé cette dernière en présence de la chaux avec de l'aldéhyde formique.

Après avoir mélangé 30^g d'aldéhyde diisobutyléthylique, 40^g d'aldéhyde formique à 40 pour 100 diluée dans 600^g d'eau et 40^g de chaux dissous dans 160^g d'eau, nous avons abandonné la moitié de ce mélange à elle-même à froid pendant 2 mois et chauffé l'autre moitié au

(¹) TOLLENS et WIGAND, *Liebig's Annalen*, t. CCLXV, p. 316.

(²) HOSAEUS, *Liebig's Annalen*, t. CCLXXVI, p. 75, ou *Extr. Bull. Soc. chim.*, t. XII, 1894, p. 127.

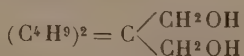
bain-marie pendant 6 ou 7 heures. De quelque façon qu'ait eu lieu la condensation, le traitement ultérieur fut le même et donna d'ailleurs les mêmes résultats. Après la neutralisation de la chaux par l'acide oxalique, on entraîne par la vapeur d'eau. La solution aqueuse qui reste dans le ballon, acidifiée par l'acide chlorhydrique, abandonne un acide qui n'est autre que l'acide diisobutyl-acétique. Nous l'avons caractérisé par son point d'ébullition (130° - 135° sous 15^{mm}) et, par sa transformation en chlorure d'acide au moyen du trichlorure de phosphore. Celui-ci, traité par le gaz ammoniac, nous a enfin donné l'amide correspondante, fondant à 74° - 75° , que nous avons décrite précédemment (p. 39).

La portion entraînée par la vapeur d'eau a été extraite à l'éther, et la solution étherée lavée au carbonate de potasse, puis à l'eau. Après évaporation de l'oxyde d'éthyle au bain-marie, on distille le résidu dans le vide et l'on obtient après plusieurs fractionnements :

1 $^{\circ}$ 4 $^{\text{g}}$ ou 5 $^{\text{g}}$ d'un produit bouillant de 103° à 105° sous 18^{mm} , qui n'est autre que de l'alcool diisobutyléthylique, que nous avons caractérisé par sa phényluréthane fondant à 54° - 55° ;

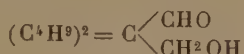
2 $^{\circ}$ 7 $^{\text{g}}$ ou 8 $^{\text{g}}$ d'un composé bouillant à 135° - 145° sous 20^{mm} ;

3 $^{\circ}$ Puis environ 2 $^{\text{g}}$ d'un corps bouillant de 155° à 160° sous 20^{mm} et se prenant en masse aussitôt. Nous avons reconnu sans peine que ce dernier produit, qui fond à 75° - 76° après cristallisation dans un mélange de benzine et de ligroïne, n'est autre que le diisobutyltriméthylène-glycol



que nous avons déjà obtenu auparavant soit dans la réduction du diisobutylmalonate d'éthyle, soit dans celle du diisobutyl- β -oxypropionate de méthyle. Quant au composé bouillant à 135° - 145° sous 20^{mm} , qui est sensiblement

plus abondant que le précédent, ce n'est pas un corps à fonction aldéhydique, car il ne réduit le nitrate d'argent ammoniacal que très faiblement à chaud, et ce n'est pas non plus un acide, car il ne se combine pas aux alcalis caustiques ou carbonatés. Nous avons pensé avoir affaire à l'aldol



mais ce composé traité par l'oxyde d'argent ne s'oxyde pas.

Enfin, les nombreuses analyses que nous en avons faites nous ont fourni des chiffres qui ne correspondent ni à la composition centésimale d'une dialdéhyde ni à celle de l'aldol.

Trouvé pour la moyenne de quatre combustions électriques concordantes entre elles.	Calculé	
	pour la dialdéhyde $(C^4H^9)^2 = C \begin{array}{l} \swarrow CHO \\ \searrow CHO \end{array}$	pour l'aldol $(C^4H^9)^2 = C \begin{array}{l} \swarrow CHO \\ \searrow CH_2OH \end{array}$
C = 69	C = 71,74	C = 70,96
H = 12	H = 10,87	H = 11,83

Devant des résultats aussi peu encourageants, nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de ce produit.

La présence en petite quantité dans les produits de la réaction du diisobutyltriméthylèneglycol permet de conclure que la condensation de l'aldéhyde diisobutyl-acétique et de l'aldéhyde formique s'est bien effectuée, comme on pouvait l'espérer, d'après les travaux de MM. Tollens et Hosaeus, mais que le rendement en glycol est insuffisant pour se servir de ce corps comme de matière première.

Quels que soient les procédés que nous ayons employés pour obtenir ce glycol biprimaire, nous n'avons jamais pu le préparer en quantité suffisante pour le soumettre à la déshydrogénation et obtenir ainsi la dialdéhyde correspondante.

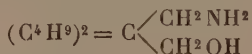
CONCLUSIONS.

Nous nous sommes proposé, au cours du travail précédemment exposé, de préparer un certain nombre de composés aliphatiques à squelette très ramifié, et de voir quelles modifications cette grande ramification de la molécule apporte aux réactions courantes de certaines fonctions.

Dans ce but, nous avons essayé de préparer les dérivés diisobutylés des éthers acétylacétique, cyanacétique et malonique.

Nous n'avons pu réaliser cette disubstitution avec l'éther acétylacétique, mais nous avons été plus heureuse avec les deux autres éthers. L'étude des dérivés obtenus en partant de ces deux sources de matières premières nous a amenée à constater les faits inattendus ou anormaux suivants, qui montrent, soit que la molécule considérée a perdu plus ou moins complètement ses facultés réactionnelles, soit qu'elle augmente de stabilité.

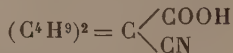
1° La réduction du diisobutylcyanacétate d'éthyle par le sodium et l'alcool fournit non pas l'amino-alcool



mais bien l'amine simple

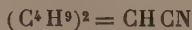


2° L'acide diisobutylcyanacétique



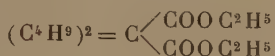
est relativement très stable, puisqu'on peut, sous un très bon vide, le distiller sans décomposition ;

3° Le diisobutylacétonitrile



est un corps *inerte*, ne réagissant pour ainsi dire avec rien, et dont la molécule ne peut être ébranlée que par des traitements violents, comme l'action du sodium en présence ou non d'alcool ;

4° Le diisobutylmalonate d'éthyle



ne se laisse saponifier que par la potasse alcoolique à 30 pour 100 et à 120°, propriété qui permet de le séparer facilement de son homologue monosubstitué qui lui est aisément hydrolysé par la potasse aqueuse à 30 pour 100 et à 100° ;

5° L'éthérification de l'acide diisobutylmalonique au moyen de l'alcool et des acides chlorhydrique ou sulfurique est presque impossible, tandis que celle de l'acide monosubstitué se fait très normalement ;

6° Pour former les amides des acides diisobutylmalonique ou diisobutylacétique, il est nécessaire de passer par l'intermédiaire des chlorures d'acides, tandis que la formation des amides des acides monosubstitués correspondants se réalise sans peine par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur les éthers méthyliques ;

7° L' $\alpha\alpha$ -diisobutylpropanone $(\text{C}^4\text{H}^9)^2 = \text{CH} - \text{COCH}^3$ n'est pas attaquée par l'hypobromite de soude en solution aqueuse.

Mais les autres réactions des nombreux composés que nous avons préparés, et qui, pour la plupart, n'avaient pas encore été décrits, n'offrent rien de particulier, et nous ont presque toujours amenée au but que laissait prévoir la théorie générale :

1° Nous avons pu, par exemple, transformer le diisobutylacétonitrile, au moyen du sodium et de l'alcool, en diisobutyléthylamine, et, au moyen du sodium seul, en diisobutylcétone (ou valérone) $(\text{C}^4\text{H}^9)^2 = \text{CO}$ et en 2.6-diméthylheptane $(\text{C}^4\text{H}^9)^2 = \text{CH}^2$.

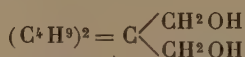
2° Par la condensation du bromure d'isobutyle avec le malonate d'éthyle sodé, nous avons été amenée à toute une série de corps qui n'avaient pas encore été ou qui avaient été mal décrits, et qui nous ont servi de matières premières pour d'autres réactions spéciales.

Parmi ces corps, nous citerons les *éthers des acides mono- et diisobutylmaloniques*, les *chlorures d'acides* et les *diamides correspondants*, l'*acide diisobutylacétique* et ses *éthers méthylique et éthylique*, son *amide*, son *chlorure*, le *chlorure bromé*, l'*éther bromé*, etc.

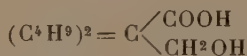
3° En réduisant le diisobutylmalonate d'éthyle par le sodium et l'alcool, nous avons reconnu qu'il se forme non seulement un mélange d'*alcool diisobutyléthylique*



et de *glycol*

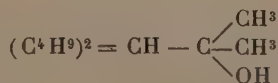


comme MM. Bouveault et Blanc l'avaient déjà signalé, mais encore de l'acide *diisobutyl-β-oxypropionique*



que nous avons identifié en le reproduisant synthétiquement par condensation du bromodiisobutylacétate d'éthyle et du trioxyméthylène en présence de l'amalgame de magnésium, réactif que nous avons imaginé d'employer après avoir échoué avec le zinc seul.

4° La condensation du diisobutylacétate d'éthyle avec l'iodure de méthylmagnésium nous a fourni l'alcool tertiaire



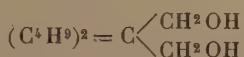
tandis que la condensation du diisobutylmalonate avec le même réactif organomagnésien conduit, non pas au glycol

bitertiaire auquel on pourrait s'attendre, mais bien à l'*αα-diisobutylpropanone* $(C^4H^9)^2 = CH - COCH^3$ dont nous avons vérifié l'identité en la préparant synthétiquement de plusieurs manières, tout à fait différentes de la précédente.

5° Enfin, nous avons étudié les produits qui prennent naissance lorsqu'on déshydrogène l'alcool diisobutyléthylique $(C^4H^9)^2 = CH - CH^2OH$ par le cuivre réduit (procédé de M. Sabatier, modifié par M. Bouveault).

Nous avons montré que dans cette réaction il se forme non seulement l'aldéhyde diisobutylacétique, mais aussi un *dimère*, d'ailleurs facilement dépolymérisable de cette dernière.

Nous espérons qu'en condensant l'aldéhyde diisobutylacétique avec l'aldéhyde formique en présence de chaux (procédé Tollens et Hosaeus), nous pourrions obtenir le glycol



avec un rendement satisfaisant; mais cette réaction ne nous permet d'obtenir que des traces de diisobutyltriméthylèneglycol, de sorte que nous avons dû abandonner l'idée de préparer la dialdéhyde correspondante par déshydrogénation de ce même glycol.

Vu et approuvé :

Paris, le 15 décembre 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 15 décembre 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Réfraction moléculaire.

Vu et approuvé :

Paris, le 15 décembre 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 15 décembre 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
44600 Quai des Grands-Augustins, 55.
